



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"METODOS ALTERNATIVOS PARA EL CRECIMIENTO DE
NANOALAMBRES (METALICOS) EN MATRICES DE
ALUMINA POROSA".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A :

MARIA DE LOS ANGELES SIXTOS ZAETA



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSE MANUEL SANIGER BLESA

2005



m 344622



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

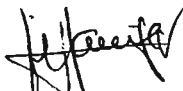

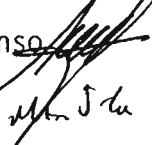


Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Métodos alternativos para el crecimiento de nanoalambres (metálicos) en
matrices de alúmina porosa"

realizado por Sixtos Zaleta María de los Angeles

con número de cuenta 095504506 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

- Director de Tesis Propietario Dr. José Manuel Saniger Blesa 
- Propietario Dr. José Alvaro Chávez Carvayar 
- Propietario Fís. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso 
- Suplente M. en C. José Guadalupe Bañuelos Muñetón 
- Suplente Fís. René Ortega Alvarado 

Consejo Departamental de Física 


M. EN C. ALICIA ZARZOSA 
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA DEPÓSITO DE ESTRUCTURAS
1D EN PLANTILLAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA**

SUSTENTANTE DE TESIS

MARÍA DE LOS ANGELES SIXTOS ZALETÁ

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA

LUGAR DE ELABORACIÓN

LABORATORIO DE MATERIALES Y SENSORES

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

LA SIGUIENTE TESIS PRESENTA EL DEPÓSITO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE BAJA DIMENSIONALIDAD POR EL MÉTODO ELECTROQUÍMICO DE CORRIENTE DIRECTA COMO PROCEDIMIENTO ALTERNATIVO AL DE DEPÓSITO POR CORRIENTE ALTERNA, UTILIZANDO COMO MATRIZ DEL DEPÓSITO ÓXIDO DE ALUMINIO POROSO.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	5
2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA EN ESTUDIO	8
2.1	PRESENTACIÓN.....	8
2.2	OBJETIVOS.....	8
	GENERAL	8
	PARTICULARES.....	8
3.	ENTORNO CONCEPTUAL.....	9
3.1	FORMACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS DE ALÚMINA	13
3.2	ANODIZADO DEL ALUMINIO.....	17
	IMPORTANCIA INDUSTRIAL Y CIENTÍFICA.....	17
	METODOLOGÍA GENERAL.....	20
	ESTUDIO DE PROPIEDADES.....	35
3.3	PLANTILLAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA.....	37
	FORMACIÓN DE POROS.....	37
	ORDENAMIENTO DE POROS	40
	CAPA BARRERA	42
3.4	PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LAS ALÚMINAS ANÓDICAS	44
	COMPOSICIÓN QUÍMICA. INCLUSIÓN DE ESPECIES ANÓDICAS.....	44
	ESTRUCTURA. EVOLUCIÓN TÉRMICA	47
	DISOLUCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ALÚMINA POROSA	49
3.5	CRECIMIENTO DE ESTRUCTURAS 1D EN PELÍCULAS DE ALÚMINA ANÓDICA	51
	MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS Y NANOALAMBRES.....	52
	ESTRUCTURAS METÁLICAS.....	55
3.6	MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.....	56
4.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	57
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
6.	CONCLUSIONES	87
7.	APÉNDICES	90
	BIBLIOGRAFÍA.....	93
	REFERENCIAS	93
	TESIS CONSULTADAS.....	95

*A Macbeth por amarme como lo hace pues a través de sus ojos he podido realmente
mirar quién soy.*

A mis padres por haberme dado la vida.

A mis hermanas por estos años de su gran compañía.

A mis suegros, cuñadas y sobrinos por acogerme tan cariñosamente en su familia.

*A Adolfo y Ofelia, maestros y amigos, que han contribuido sustancialmente a mi
crecimiento.*

A la vida por todo lo que me ha brindado.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de realizar mis estudios profesionales.

Al Dr. José Manuel Saniger Blesa, a quien admiro y respeto, gracias por su acertada dirección para la culminación de éste trabajo.

A los sinodales: Dr. José Álvaro Chávez Carvayar, Fís. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso, M. en C. José Guadalupe Bañuelos Muñetón, Fís. René Ortega Alvarado, por sus importantes aportaciones para la conclusión de esta tesis.

A América, Arturo, Edgar, Elena, Esteban, Esther, Dra. Graciela Pacheco, Hugo, Josefina, José Ocotlán, José Guadalupe, Norma, Mónica, Roberto, Rocio, Rodolfo; que integran el equipo del laboratorio de Materiales y Sensores, por todos los buenos momentos desde el principio de éste trabajo.

A la M. en C. Esther Mata Zamora, por sus valiosos consejos a través del desarrollo de éste trabajo.

Al Fís. Andrés V. Porta Contreras por compartir su experiencia y conocimientos.

A CONACYT por su financiamiento que me ayudó a desarrollar y terminar este trabajo.

A mis amigas y amigos, viejos y nuevos, donde quiera que estén.

A todos los que han contribuido a mi formación profesional.

1. INTRODUCCIÓN

Hace algunos años la idea de manipular átomos y moléculas para la construcción y diseño de dispositivos se consideraba ciencia ficción, una fantasía que sólo distraía de investigaciones más realistas y productivas. Quien sugiere en primera instancia la investigación de estas estructuras hace más de 50 años es el premio Nobel Richard Feynman. Los científicos ahora creen que el desarrollo en este campo conducirá a un aumento en la duración de la vida humana, a dispositivos de cómputo con incomparable velocidad y mayor eficiencia que los actuales, y materiales con propiedades que no se encuentran en productos naturales ni sintéticos conocidos. Tales desarrollos nos llevan a cambios sociales, políticos y económicos ⁽¹⁾, así ha sido desde la aparición del hombre en la Tierra.

Una de las direcciones importantes de la investigación científica en la actualidad es la miniaturización, la investigación avanzó de los micrómetros (millonésimas de metro) hasta los nanómetros (billonésimas de metro). Quizás la industria más importante en el manejo de la miniaturización es la demandada por la tecnología computacional y electrónica. Los progresos en la industria de la computación han avanzado muy rápidamente, máquinas más eficientes, las cuales requieren de unidades de manufactura de dimensiones muy pequeñas ⁽¹⁾.

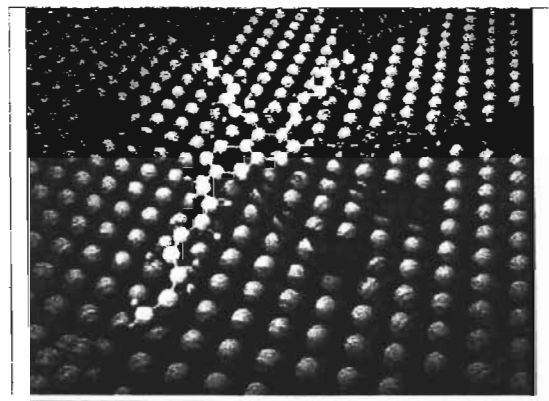


Figura 1.1. Esta imagen idealizada representa cuál es la posibilidad de la miniaturización final de los circuitos lógicos a nanoescala.

La palabra nanotecnología proviene del prefijo griego "nano" que significa "enano"; actualmente se utiliza como prefijo de las unidades de tiempo, volumen, distancia, etc. ⁽¹⁾, en el sistema métrico significa "una mil millonésima" de metro (10^{-9} m) es decir que un milímetro se divide en un millón de partes y se toma sólo una. La escala nanométrica es el mundo de los átomos y las moléculas. Por ejemplo el átomo más pequeño, el hidrógeno tiene un diámetro de 0.078 nm ⁽¹⁾ mientras que la molécula de ácido desoxirribonucleico (ADN) tiene un ancho de 2.5 nm ⁽¹⁾.

El término nanotecnología no se refiere simplemente a un orden de magnitud sino a una nueva forma de trabajo de los materiales ⁽¹⁾. La síntesis y control de materiales con dimensiones nanométricas puede dar acceso a nuevas propiedades y características de materiales en una dirección sin precedentes ⁽²⁾.

Esencialmente cualquier propiedad del material puede ser modificada considerablemente al controlar selectivamente el tamaño de los bloques de construcción; ya que de ello dependen las propiedades particulares de interés. Alterando el tamaño de estos bloques, regulando la química interna y de la superficie, controlando los ensamblajes es posible que las propiedades de aplicación ingenieril sean insuperables con respecto a las que se tienen en el material en bulto ^[2].

La investigación de materiales nanoestructurados está motivada por alcanzar la capacidad de controlar los bloques de construcción (o nanoestructuras) y poder así incrementar las propiedades de los materiales observadas en escala macroscópica como son la dureza, ductibilidad, acoplamiento magnético, absorción selectiva o alta eficiencia electrónica. Existen dos tipos de aproximaciones para formar bloques nanoestructurados:

1. "bottom-up" ("de abajo hacia arriba") en donde primero por algún método se forman los bloques nanométricos y después se ensamblan dentro de un material final, siendo este último nanoestructurado. Creando un material con nueva funcionalidad en una escala más pequeña.
2. "top-down" ("de arriba hacia abajo") es la aproximación opuesta al "bottom-up" en donde el material inicial se "esculpe" y después se introduce en un ensamble dentro de un nuevo material en bulto. Este proceso ha alcanzado un eventual límite impuesto por la tecnología y su inaceptable costo.

De hecho cualquier estrategia de elaboración del material integra tanto la síntesis como al ensamble dentro de un solo proceso. Hasta ahora los científicos han tenido poco acceso a los procesos "bottom-up" en esta escala, pero toda la construcción natural sigue este modelo ya que es en éste, donde existe la menor pérdida de materia prima además de ser de bajo costo. Fundamentalmente su potencial radica en que permite nuevos ensamblajes y procesos de fabricación a nivel atómico y molecular ^{[2], [3]}.

Un ejemplo claro de lo anterior es; que se puede concebir la construcción de un chip de computadora por los dos caminos, si usamos el "bottom-up" tendremos que usar bloques a nanoescala (átomos o moléculas) organizándolos con un método bien definido y así armar con éstos el dispositivo, mientras que si usamos la aproximación "top-down" se tendrían que usar técnicas sofisticadas de litografía para grabar fuera de los dispositivos y disminuir sus dimensiones ^[4].

Recientemente ha cobrado gran interés la síntesis por métodos químicos de plantillas o matrices porosas para el ensamblado de materiales nanoestructurados dentro de ellas; cabe destacar que la inclusión de material dentro de los poros es un mecanismo relevante en la aproximación "bottom-up", mientras que la síntesis de plantillas es un método de auto-organización.

Las plantillas son estructuras que presentan arreglos de canales a los que se puede acceder por medio de procesos químicos o físicos para depositar material con un propósito específico. La forma final del material depositado está restringida de alguna manera por la forma, tamaño y orientación de la matriz

A.

Un ejemplo específico de estas plantillas es el óxido de aluminio poroso elaborado mediante técnicas de anodización electrolítica que tiene un arreglo de poros cilíndricos, paralelos entre sí, con diámetros de tamaño variable que van desde algunos de nanómetros hasta las micras y con espesores que exceden los 100 μm dependiendo de las condiciones usadas en el anodizado. Empleando las sustancias químicas adecuadas como precursoras, y tratamientos térmicos adecuados, es posible sintetizar toda una variedad de materiales en forma de nanoalambres. En algunos casos puede disolverse el molde sin afectar a los nanoalambres dejándolos libres para estudiar su estructura; en otros, los nanoalambres quedarán confinados dentro del óxido de aluminio nanoporoso, pero este último caso puede ser de utilidad en estudios in situ de los materiales bajo confinamiento ^[1], ^[6].

Si uno piensa en computadoras, donde la información se mueve a través de cargas eléctricas (electrones y huecos), necesitamos los alambres para el transporte de la información, este es uno de los tantos objetivos de fabricar alambres a escala nanométrica ^[4]. Otras aplicaciones son: el almacenamiento de energía eléctrica y química, sensores, liberadores de fármacos controlados, bioencapsulación, filtros, contactos eléctricos, celdas solares tipo Grätzel, transistores de un solo electrón (SET por sus siglas en inglés, Single Electrón Transistor), nanotubos para pantallas con alta brillantez, etc. ^[2].

Todos estos dispositivos pueden originar impactos positivos y negativos, tanto extender la vida humana hasta los 100 años, como la obtención de nuevos productos que diezmen la vida en la Tierra ^[2].

Entre tanto la nanociencia es una oportunidad para energizar las conexiones interdisciplinarias entre biología, química, ingeniería, materiales, matemáticas y educación ⁽¹⁾; ya que los distintos investigadores interesados en ésta área serán capaces de realizar múltiples aportaciones por demás valiosas. Por ende, en los últimos años un número importante de universidades anuncia planes para la creación de centros de nanociencia y/o nanotecnología, incrementando así el interés gubernamental e industrial en la aplicación tecnológica de los dispositivos desarrollados. Un ejemplo claro del interés gubernamental es en la Armada de Estados Unidos con el Instituto de Nanotecnología de Soldados ⁽¹⁾.

Así la ciencia pura ha preparado el camino para la nanotecnología; es ahora el tiempo de construir ⁽¹⁾.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA EN ESTUDIO

2.1 PRESENTACIÓN

El estudio del plantilla de alúmina anódica porosa, previo al depósito de las estructuras unidimensionales (1D), es importante ya que ésta determina la disposición, ordenamiento, densidad, diámetro y longitud de los alambres.

Se tienen además diversos métodos para el depósito de estructuras unidimensionales en las matrices porosas entre éstos se encuentran el electrodepósito por AC, inmersión, depósito no electroquímico y electrodepósito por DC. El último es el tema central de éste trabajo, donde nuestro producto final son los nanoalambres de cobalto.

2.2 OBJETIVOS

GENERAL

SINTETIZAR MEMBRANAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA QUE PRESENTAN UN ARREGLO HEXAGONAL DE POROS PARA EL DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO DE ESTRUCTURAS 1D DE COBALTO MEDIANTE CORRIENTE DIRECTA.

PARTICULARES

- Analizar la evolución superficial de la matriz de alúmina anódica porosa (AAP), desde el pre-tratamiento del Al hasta la formación de la AAP (segundo paso); por Microscopia de Fuerza Atómica.
- Llevar a cabo de manera controlada el ensanchamiento del poro y la disolución de la capa barrera.
- Depositar una capa conductora por evaporación de oro sobre una de las caras de la película de AAP.
- Electrodepositar por Corriente Directa (CD) nanoalambres de Cobalto.

3. ENTORNO CONCEPTUAL

Los nanomateriales constituyen una subdisciplina emergente de la física, química y de la ciencia de materiales, de acuerdo con el desarrollo de los métodos para síntesis de partículas nanoscópicas del material requerido y con la investigación científica del material obtenido. Los nanomateriales tienen una amplia posibilidad comercial y diversas aplicaciones tecnológicas. Además en este campo existe una pregunta fundamentalmente importante: ¿Cómo es que las propiedades (por ejemplo, electrónicas, ópticas o magnéticas) de las partículas nanoscópicas de un material difieren de las propiedades análogas de una muestra macroscópica del mismo material? [6]. Es decir el interés fundamental es el cambio de las propiedades del material que se estudia, cuando el material se reduce de bulto a una escala atómica o molecular.

A la fecha, se buscan algunos procesos para la fabricación de dispositivos nanoestructurados. El primero es el proceso "top-down", siendo el ejemplo más representativo el método litográfico, usado principalmente para la elaboración de patrones directos (sin embargo presenta algunas desventajas como son un bajo rendimiento de procesamiento debido al largo tiempo de exposición y al alto costo del equipo). El otro proceso es el "bottom-up", que incluye la auto-organización o los métodos no litográficos. En esta parte encontramos a los materiales nanoporosos que abundan en la naturaleza, tanto en sistemas biológicos como en minerales naturales. Algunos materiales nanoporosos han sido usados industrialmente desde hace ya algún tiempo, siendo las zeolitas el ejemplo más evidente. Debido a las recientes mejoras en cuanto a la habilidad para ver y manipular en la nanoescala con nuevos microscopios como HRTEM, AFM y STM, se ha transformado el uso de estos equipos como una herramienta para el diseño directo. Esto es lo más notable del caso, se ha logrado la creación de una amplia variedad de membranas, donde el control sobre el tamaño del poro se incrementa notablemente, a menudo a niveles atómicos de perfección, así como la habilidad para modificar las características físicas y químicas de los materiales en la composición de los poros [7,10].

Otro método usado considerablemente es el método de "plantilla" siendo parecido al método de auto-organización, pero con la diferencia de que los materiales huésped están organizados en una matriz anfitriona, bajo la fuerza de un campo externo. Esta clase de plantillas incluye: la membrana de óxido y la membrana polimérica [7] (también conocidas como NTFs por sus siglas en inglés Nuclear Track Filters); así como otros materiales nanoporosos [8].

Las membranas poliméricas están disponibles comercialmente en una amplia variedad de tamaño de poro. Sin embargo estas membranas son de baja porosidad, y los poros están distribuidos al azar a través de la superficie de la membrana. En uno de los métodos para la elaboración de las plantillas poliméricas (comerciales) se bombardea una hoja no porosa del material deseado con fragmentos de fisión nuclear, creando orificios en el material, y que se ensancha químicamente creando los poros [9]. El tamaño y dimensión de los poros depende de varios factores como son; la naturaleza y energía de las partículas incidentes, el material blanco y las condiciones de grabado como la temperatura.

El tamaño de poro, es controlable y pueden tener un intervalo que va desde los nanómetros hasta milímetros. Existe una gran variedad de materiales que son usados como NTFs principalmente hojas poliméricas, micas, vidrios, entre otros [8].

Las membranas de alúmina porosa son el resultado de someter al aluminio a un proceso electroquímico. Con ello, se logra una alta densidad de poro aproximadamente de 10^{11} poros/cm² y el diámetro menor de poro que se puede obtener es de 5 nm. Los poros tienen un arreglo hexagonal. Estas membranas están también disponibles comercialmente, pero solamente en diámetros de poro limitados [8,9].

Otro tipo de materiales nanoporosos son:

Arreglos de nanocanales de vidrio con un diámetro de poro tan pequeño como 33 nm y densidad de poro tan alta como 3×10^{10} poros/cm², zeolitas con diámetro de poro de 0.3 a 10 nm, proteínas derivadas de una bacteria que tiene poros nanoscópicos y que pueden ser usadas para transferir estos poros a un sustrato [8,9].

Los sólidos nanoporosos se han hecho en una amplia variedad de sustancias, incluyendo el carbón, silicio, silicatos, varios polímeros, cerámicos, varios minerales metálicos; y compuestos de materiales orgánicos y metales, o, materiales orgánicos y silicio.

Los aerogeles, materiales con alta porosidad (ver figura 3.1) que pueden tener una porosidad de aproximadamente el 98% de la del aire, contienen poros de una gran variedad de tamaños aunque para los aerogeles de silicio la distribución del radio de poro se fija en un pico alrededor de los 5 nm; la baja resistencia mecánica y su fragilidad limitaron su aplicación hasta finales de 2002 cuando se crearon aerogeles 100 veces más resistentes a la fractura que los convencionales [10].

El silicio nanoporoso se obtiene por grabado electroquímico del silicio con ácidos. Se encontró que este material es capaz de estimular la emisión de luz, como en láseres, y también promete como un material biocompatible. Además presenta una inestabilidad que puede ser ventajosa en algunas aplicaciones medicas como en implantes biodegradables o liberación de fármacos. Otra interesante propiedad del silicio nanoporoso es que tiene un índice de refracción que cambia con la luz además de su capacidad para emitir ondas acústicas a través de estimulación térmica.

El carbón nanoporoso con nuevas geometrías, es altamente poroso con una geometría fractal interna; que tiene aplicación potencial en el almacenamiento de metano para vehículos. Además una nueva clase de materiales nanoporosos ha sido desarrollada recientemente, siendo un conjunto de materiales flexibles que son parte polímero y parte cerámico [10].

A finales de 2002 las zeolitas se modificaron obteniendo una clase de material llamado "electrides", este es un material inorgánico y estable a temperatura ambiente; los "electrides" tienen una estructura cargada positivamente con una carga inicial balanceada en forma de un "gas" de electrones en los poros, aparte de las aplicaciones catalíticas, estos materiales presentan propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas interesantes [10].



Figura 3.1. Se muestran las propiedades aislantes térmicas de los aerogeles.

En este trabajo nosotros elegimos una plantilla tomando en cuenta su estabilidad, sus propiedades aislantes, el tamaño mínimo, la densidad y uniformidad de los poros, así como la posibilidad para integrarse en dispositivos o chips. Lo último incluye la capacidad de fabricar una plantilla de buena calidad en un sustrato adecuado y para que las nanoestructuras incorporadas dentro de las plantillas funcionen como contactos eléctricos. Un candidato atractivo es el Óxido de Aluminio Anódico (AAO por sus siglas en inglés) el cual tiene una estructura porosa altamente orientada, con poros muy uniformes y aproximadamente paralelos con una estructura hexagonal casi exacta [11].

El óxido de aluminio anódico se obtiene mediante un proceso llamado "anodización" (del aluminio), otros metales que también pueden ser utilizados son niobio, tántalo, titanio, tungsteno y circonio. Para cada uno de estos metales existen condiciones del proceso específicas que promueven el crecimiento de una película delgada, compacta, densa y de espesor uniforme: llamada "óxido tipo barrera". El aluminio es el único de entre estos metales, que al efectuar el proceso de anodizado del aluminio de alta pureza o sus aleaciones, en ciertos electrolitos ácidos; además del óxido tipo barrera, se produce una capa de óxido gruesa, que contiene una alta densidad de poros microscópicos. Estas películas crecen adyacentes al aluminio (siendo parte integral de éste) [12].

El primero en introducir el proceso de anodizado fue Bengough-Stuart, para procesos en ácido crómico desarrollados en 1923, para hidroaviones. Este proceso fue usado extensamente en Inglaterra pero con el inconveniente de tener un ciclo de voltaje complicado.

En América fue usado y modificado por el Instituto Memorial Batteke durante la Segunda Guerra Mundial, donde se le añadió al ácido crómico ácido sulfúrico. Este proceso es el más usado actualmente para fines industriales y fue patentado por C.H.R. Gower y S.O. O'Brien en 1927 en Estados Unidos. El proceso de ácido oxálico, fue desarrollado por Hogin, Rikagu y Kenkyugo en Japón, posteriormente fue utilizado en Alemania por algún tiempo con el nombre de Eloxal (por "Electrolytisch Oxidiertes Aluminium"). Otros procesos de ácido oxálico incluyen el Ematal, proceso desarrollado en Suiza en 1935, y en el que se usa el ácido oxálico que contiene titanio, circonio o sales de talio para producir una apariencia no metálica cercana a la porcelana ⁽²⁾.

3.1 FORMACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS DE ALÚMINA

Los metales que pueden ser anodizados reaccionan fácilmente con el oxígeno en el aire, bajo estas condiciones ambientales la superficie siempre está cubierta por una capa muy delgada de óxido; la estructura y composición de esta película depende de la exposición al ambiente, pero en el caso del aluminio, existe siempre una capa de óxido tipo barrera adyacente al metal de 2-3 nm de espesor. Este óxido tipo barrera estabiliza la superficie con las reacciones que se puedan dar con el ambiente además de ser un excelente aislante eléctrico [12]. Si una hoja de aluminio se utiliza como ánodo de una celda electrolítica, cuando una corriente pasa a través del electrolito, los iones cargados negativamente (aniones) migran hacia el ánodo, donde pierden uno o más electrones, mientras que los iones cargados positivamente (cationes) migran hacia el cátodo. En una solución acuosa una parte de los aniones son oxígenos, los cuales se unen químicamente con el aluminio. El resultado de la reacción depende de un número de factores, particularmente de la naturaleza del electrolito, los productos que se forman de la reacción resultante, y las condiciones de operación por ejemplo el potencial, la temperatura del baño y el tiempo de operación. En términos simples las siguientes reacciones de oxidación pueden ocurrir en el ánodo:

1. Los productos de la reacción pueden ser casi insolubles en el electrolito, y forman una película fuertemente adherida y prácticamente no conductora en el ánodo (capa barrera). En este caso la película sigue creciendo hasta que la resistencia de ésta evita que la corriente alcance el ánodo. Las películas formadas de esta manera son extremadamente delgadas, y dieléctricamente compactas, cuya formación es a alto voltaje. Estas películas pueden formarse en electrolitos casi neutros, como las soluciones de tartrato o borato.
2. Los productos de la reacción pueden ser moderadamente solubles en el electrolito y forman una película fuertemente adherida, la cual es no conductora cuando está seca sobre el ánodo. En este caso el crecimiento de la película tiene lugar pero está acompañado por una disolución localizada. Los poros son así formados en la capa en donde se permite el paso continuo de la corriente al metal. En cualquiera de los electrolitos (ácidos), el crecimiento de la película está favorecida por la alta densidad de corriente de anodizado, la baja temperatura del electrolito y la baja concentración del electrolito, mientras que la disolución de la película está favorecida por la densidad de corriente baja, altas concentraciones del ácido (electrolito) y la alta temperatura de anodizado [2].

La razón principal por la cual se eligió el aluminio como ánodo es porque proporcionó la mejor formación de poro hexagonal y un alto ordenamiento. Mientras que por ejemplo, el anodizado sobre películas gruesas formadas por PVD en sustratos de silicio, el ordenamiento es pobre [13].

Los mecanismos de oxidación anódica son complejos y las teorías desarrolladas son numerosas, en este sentido una teoría que se construye en base a las anteriores y formula la propia, brindándonos un mejor entendimiento del fenómeno de formación de las AAP; se detalla a continuación.

Al aplicar una diferencia de potencial en la celda electrolítica, se da inicio a una serie de reacciones, en donde la capa barrera es lo primero que se forma inmediatamente después de iniciado el proceso. En un estado estacionario, la capa barrera (de espesor constante), se mueve hacia el metal donde es renovada continuamente. De acuerdo con Siejka y Ortega, el nuevo óxido se forma en la interfase ÓXIDO / METAL, por la migración de aniones oxigenados (O^{2-} , SO_4^{2-} (ión sulfato), $C_2O_4^{2-}$ (ión oxalato)); mientras que en la interfase SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA / ÓXIDO (base del poro) sólo ocurre la disolución de la película y el óxido no se forma por la migración de cationes. En la figura 3.1.1a, se muestra el modelo de la sección transversal de una película anódica. Las curvas 1,2 y 3 nos muestran los planos isopotenciales, las líneas marcadas de la 1' a la 9' muestran el flujo de corriente (y la dirección del campo eléctrico). El contenido de aniones es el mismo para el plano isopotencial que se desee estudiar. Debido a la geometría de la celda se concentra la corriente a través del óxido en la base del poro; así el camino más corto entre el metal y el electrolito se encuentra dentro de esta zona donde el campo eléctrico es uniforme y registra su valor más alto. Por ende la densidad de corriente y el campo eléctrico se ven disminuidos con la distancia de la superficie de la capa barrera hacia el interior de ésta.

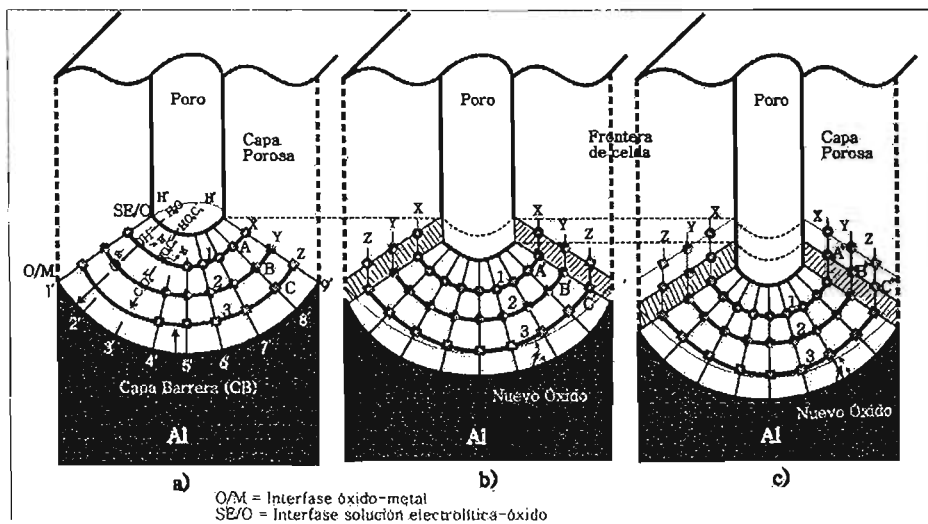


Figura 3.1.1. Representación esquemática de la transferencia de aniones de la capa barrera a la capa porosa.

En estado estacionario, los OH^- (formados por la disociación del agua, inducida por el campo eléctrico) y los iones de HSO_4^- o $HO_4C_2^-$ (dependiendo del electrolito usado) son suministrados desde la solución hacia adentro de la capa barrera.

Al formar esta disociación en O^{2-} y la disociación posterior de SO_4^{2-} y $C_2O_4^{2-}$ por liberación del H^+ debido al intenso campo eléctrico, éstos migran al interior de la capa barrera. Sin embargo, los SO_4^{2-} o $C_2O_4^{2-}$, al ser más grandes que los iones O^{2-} , son gradualmente inmovilizados puesto que la fuerza del campo eléctrico disminuye con la distancia de la superficie. En una capa intermedia entre las interfases de ÓXIDO / METAL y SOLUCIÓN / ÓXIDO la fuerza del campo eléctrico es probablemente pequeña y los aniones SO_4^{2-} y $C_2O_4^{2-}$ quedan atrapados y acumulados.

Mientras que contrariamente, los iones O^{2-} migran más internamente, esto es la película con un contenido pequeño de SO_4 o C_2O_4 se forma cerca de la interfase ÓXIDO / METAL. Cuando la electrólisis se continua, las interfases SOLUCIÓN / ÓXIDO Y ÓXIDO / METAL se mueven gradualmente, mientras que la distancia entre estas interfases se mantiene constante y las porciones sombreadas en la figura 3.1.1b y 3.1.1c llegan a parte de la película porosa. Durante este periodo, la dirección y la intensidad del campo eléctrico aplicado a los aniones en la posición A, hace que se dirijan a la frontera de la celda y por tanto aumentan, de modo que los aniones emigren hacia la frontera de la celda y el metal, dando como resultado el movimiento en el plano isopotencial 1 a A' en la figura 3.1.1b. Una parte de los iones de Al^{3+} son empleados para la formación de la película y son reemplazados continuamente por nuevos cationes transportados desde el metal, mientras que la otra parte alcanza la superficie del poro y pasa a la solución electrolítica; se ha demostrado como requisito previo para que ocurra un crecimiento de la capa porosa es necesario que los iones de Al^{3+} se dispersen en el electrolito^[15].

Aunque la mayoría de los aniones localizados en A son transferidos a A'; algunos migran al interior del plano isopotencial 1 y otros son liberados en la solución. Por lo general la concentración de SO_4 o C_2O_4 siempre permanece constante en el plano 1. Después los aniones de A' se mantienen en la capa porosa al ser liberados del campo eléctrico, como se muestra en A'' en la figura 3.1.1c. De la misma manera, más aniones se localizan en la posición B y C en la figura 3a y se transfieren a B' y C' en la figura 3.1.1b, donde permanecen en la capa porosa como B'' y C'' en la figura 3.1.1c, respectivamente. Por consiguiente los aniones localizados cerca de la superficie de la capa barrera y lejanos al centro (5' en la figura 3.1.1a) de la capa, se trasladan rápidamente a la capa porosa.

El contenido de SO_4 o C_2O_4 en los planos X, Y y Z en la capa porosa son los mismos que en los planos 1, 2 y 3 de la capa barrera. La composición de la superficie de la pared es igual que la de la superficie de la capa barrera (existe una herencia durante el proceso). La superficie de la pared es soluble, entonces los iones HSO_4^- o $HO_4C_2^-$ pueden incorporarse en el óxido. La tasa de disolución química de la pared disminuye con la distancia a la superficie de la pared, debido a que el número de iones de HSO_4^- o $HO_4C_2^-$ es menor, incrementándose al aumentar la cantidad de SO_4 o C_2O_4 en la película, y disminuyendo nuevamente cerca de la frontera de la celda debido a la disminución en la cantidad de SO_4 o C_2O_4 . Así la distribución de los aniones a través de la pared de la celda es considerada similar a la establecida en la capa barrera^[12, 14].

La formación de la estructura tipo porosa, como se muestra en la figura 3.1.2, es resultado de un balance entre dos procesos que compiten a través de la capa barrera: la formación del óxido en la interfase metal-óxido y la disolución del óxido en la interfase óxido-electrolito debida al efecto del campo eléctrico. El proceso tiene como resultado la disminución del aluminio pero es compensado con el incremento correspondiente en la película de óxido de aluminio.

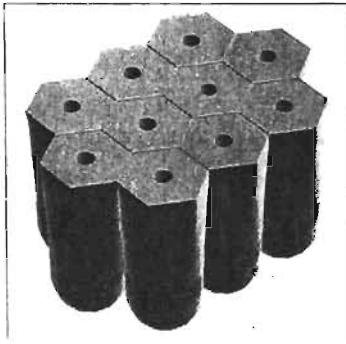


Figura 3.1.2. Representación esquemática de la estructura ideal del tipo poroso.

3.2 ANODIZADO DEL ALUMINIO

IMPORTANCIA INDUSTRIAL Y CIENTÍFICA.

La historia de la industria del aluminio metálico, como el de muchas otras industrias en el siglo pasado, es una de las más notables por su acelerada expansión y desarrollo, ya que dicho metal contaba con diversas propiedades importantes como son: densidad baja, resistencia mecánica alta (lograda con aleaciones y tratamientos térmicos), resistencia a la corrosión alta, conductividad eléctrica y térmica alta, y una gran ductilidad. Estas características ofrecen un bajo costo de manufacturación. La excelente resistencia a la corrosión del aluminio puro (y aleaciones) al ser un metal muy electronegativo posee una afinidad alta con el oxígeno; esto da lugar a la producción de una película muy fina pero tenaz de óxido que cubre la superficie, tan pronto es expuesto el metal a la atmósfera. Esta capa no es suficiente para proteger al aluminio; por lo que existen diversas técnicas para cubrir la superficie y evitar su deterioro. La técnica que proporciona el mejor terminado para la mayor resistencia a la corrosión es la oxidación anódica en sus diversas formas ⁽²⁾. Para efectuar la anodización del aluminio (o aleaciones) existe una diversidad de electrolitos potenciales, varios son de importancia industrial como el ácido bórico, crómico, sulfúrico u oxálico. El tipo de electrolito que se utiliza depende de las características que se requieran de la película; es decir del espesor, el color, el tipo de capa (porosa o no porosa), etc.

La primera aplicación comercial del anodizado (de película no porosa) fue para producir películas dieléctricas por procesamiento de ácido bórico para su uso en capacitores electrolíticos.

Una clasificación más general de las aplicaciones actuales es ⁽²⁾:

Protectoras. Protección contra (a) corrosión, (b) abrasión.

Decorativas. Para proteger el pulido y otras superficies mecánicamente terminadas, o para proporcionar color.

Como base en pinturas y otros terminados orgánicos.

Como una base para electrodeposición.

Aplicaciones especializadas asociadas con propiedades específicas de las capas, por ejemplo, aislantes eléctricos y térmicos, el carácter de la capa de alta porosidad y absorción, dureza y alta resistencia, etcétera.

En cuanto a las *APLICACIONES PROTECTORAS* el proceso con ácido crómico proporciona una capa delgada pero resistente a la corrosión, por lo cual se usa para recubrir partes de aviones civiles y militares de equipo naval, particularmente donde las estructuras son remachadas. Aunque no son tan resistentes al deterioro como las producidas por ácido sulfúrico. Por otra parte, las capas de ácido sulfúrico son más gruesas, y si son selladas después del anodizado, proporcionan una mejor resistencia a la corrosión, así como mayor dureza y menor desgaste.

En general el proceso con ácido sulfúrico es más económico que el de ácido crómico. Aunque el proceso con ácido oxálico es extremadamente versátil, capaz de proporcionar una capa de gran espesor, durabilidad y alta resistencia a la corrosión; en corriente directa o alterna, pero estas ventajas se

contrarrestan por ser un reactivo costoso y tóxico, además de requerir alto voltaje y presentar dificultad para controlar los colores atractivos del bronce y oro. A pesar de esto es empleado para aplicaciones especializadas incluyendo anodizado duro, para trabajos de arquitectura, y una aplicación importante es su empleo para suprimir la formación de arcos eléctricos en elementos toroidales durante los experimentos en Aldermaston en fusión termonuclear. Las aplicaciones para arquitectura ^[12] incluyen por lo general las estructuras exteriores como puertas y ventanas, estas superficies son muy estables durante varios años, en los que están sometidas a severas condiciones atmosféricas ⁽²⁾.

De las *APLICACIONES DECORATIVAS* excepto en algunos casos el proceso con ácido sulfúrico ha sido favorecido por producir capas de color transparente y su gran poder de adsorción, además de que la película es fácil de producir y tiene un costo bajo. Su transparencia natural es conveniente para la protección de superficies reflectoras, mientras que su alta adsorción hace de la capa una excelente base para colorantes o deposición electrolítica de metales. El proceso de ácido oxálico ha sido considerado inferior para aplicaciones decorativas, aunque sus colores naturales varían dependiendo del espesor y de las condiciones de anodizado, que van del gris plata al latón viejo.

Las capas de óxido anódico en condiciones sin sellar son una excelente base para (*terminados orgánicos*) pinturas, lacas, resinas, etc., esta combinación se usa extensamente para aeronaves y embarcaciones; especialmente donde se trabaja cerca o en el mar. La buena protección obtenida de esta forma es debido a:

- (a) que la capa anódica es porosa y altamente adsorbtiva;
- (b) son química y eléctricamente inertes y
- (c) el aumento de resistencia-abrasión producido por la anodización ⁽²⁾.

El aluminio altamente puro con una pequeña cantidad de magnesio produce un óxido muy brillante. Si la temperatura aumenta el óxido se vuelve más poroso y tiene la capacidad para absorber color; sin embargo hay pérdida de dureza.

El uso industrial de las películas anódicas porosas se restringe a películas selladas. En proceso de sellado la película porosa se sumerge en agua destilada caliente, o en soluciones acuosas de ciertas sales como de cobalto, el acetato de níquel o dicromato de potasio, a 90 °C. Así el proceso implica cerrar la estructura porosa para formar una película no porosa compacta, en donde el espesor es en un considerable orden de magnitud mayor que el espesor alcanzado en las de tipo barrera, ayudando evidentemente a mejorar la protección de la superficie anodizada, o incluso cuando se sella con sales éstas se precipitan dentro de la película proveyéndola de color. El proceso químico que se piensa que ocurre, es la formación de bohemita por hidratación parcial de la alúmina ^[16].

La estructura porosa de la película anódica es contradictoriamente, su mayor cualidad y su más temida limitación; mientras se multiplica su potencial decorativo, el manchado facilita la penetración de agentes agresivos que conducen a una incertidumbre acerca de la durabilidad de las películas anódicas especialmente en ambientes contaminados.

La mejor demostración de la calidad de estas películas es la existencia de anodizados en buen estado en la parte de frontal de edificios después de varias décadas de servicio en ciudades densamente pobladas ^[17].

La importancia de la textura de la superficie en el desarrollo de los poros ha sido demostrada recientemente abriendo nuevas aplicaciones para estructuras anodizadas. A continuación se exponen dos ejemplos claros de esto.

Se sabe que cualquier idea nueva sobre el diseño de membranas que sean transparentes a electrones, debe ser comprobada con respecto a la estabilidad mecánica, trasmisividad y compatibilidad en procesos MEMS, así entre los materiales compatibles con los MEMS se encuentra la alúmina porosa; que puede ser vista como una membrana auto-soportada que cuenta con domos de sólo 30-50 nm de espesor y cuya estabilidad mecánica se debe a su arreglo hexagonal compacto, el rendimiento que se obtiene es a causa de un efecto de trasmisividad total combinada con el espesor permitido que excede al resto de los materiales en consideración. Se espera que en el caso de alúmina porosa, la auto-carga pueda incluso producir un nuevo efecto positivo: los electrones pueden viajar a lo largo de los poros y dentro de las paredes de los poros cargándose durante la disipación de electrones. Las membranas porosas entonces actúan como un arreglo nanoscópico de Cilindros-Wehnelt para electrones incidentes. Este proceso de crear estructuras auto-soportadas es menos complicado que cualquier proceso disponible que involucre el grabado profundo del silicio ^[13].

Por otra parte los poros de las plantillas pueden ser usados para hacer estructuras tales como nanoalambres y nanotubos de cualquier material ya sea orgánico o inorgánico; aquí radica su importancia. Para hacer los nanoalambres los poros se llenan con el material elegido, por deposición catódica (electrodeposición) o reducción química. Los tubos se producen cubriendo las paredes del poro; la adición de grupos funcionales en la pared interior del tubo crea nanoreactores tubulares ^[12]. El material elaborado ya sea confinado en la plantilla o exponiéndolo total o parcialmente se puede usar para elaborar dispositivos a escala nanométrica con capacidades tanto físicas como químicas muy diferentes a las que se presentan en el material en bulto, y que hasta el momento son prometedoras.

Los sólidos porosos tienen un interés científico y tecnológico porque tienen la capacidad de interactuar con los átomos, iones y moléculas no sólo en sus superficies, sino a través del material en bulto. Las aplicaciones tradicionales de los materiales porosos incluyen el intercambio iónico, adsorción (por separación) y catálisis; y varias de estas aplicaciones se deben al alto ordenamiento que presentan sólidos como las zeolitas ^[18].

Una aplicación particular de los nanoporos es su gran potencial a una propuesta sugerida por un grupo de la Universidad de Harvard, quienes introdujeron filamentos de DNA o RNA a través de un nanoporo y aplicaron un voltaje a través de éste, observaron entonces un cambio del flujo de corriente a través del poro como resultado de las variaciones en el flujo iónico, o cambios en la corriente de tunelaje a través del poro. Estos cambios en la corriente pueden potencialmente proveer una firma electrónica para identificar cada letra del alfabeto genético. Los investigadores creen que la secuencia completa del genoma humano se realizaría en varias horas ^[10].

METODOLOGÍA GENERAL

Debido a la importancia que tiene el tratamiento adecuado de las plantillas de AAP para su utilización como sustrato, a continuación se describe el proceso para su elaboración y los factores que influyen en algunas de sus propiedades (físicas o químicas).

Las membranas de AAP se han estudiado por varios años, y es bien conocido que presentan celdas con un arreglo hexagonal compacto (de forma regular, que depende de las condiciones de anodizado), con un poro central en cada celda, con canales cilíndricos rectos y paralelos entre sí. Las dimensiones de la celda y el poro dependen de la composición del baño electrolítico, la temperatura, el voltaje de operación, pero el resultado final de un proceso de anodizado de dos etapas con aluminio de alta pureza en una solución ácida apropiada es un arreglo ordenado y de alta densidad de poros. Dependiendo de las condiciones experimentales el diámetro de la celda se encuentra en un intervalo de 50-300 nm, y el diámetro de poro es típicamente de $\frac{1}{3}$ a $\frac{1}{2}$ del diámetro de celda. La densidad es de aproximadamente 10 a más de 100 poros por μm^2 , sin embargo al fijar las condiciones experimentales (electrolito, voltaje de operación, temperatura) se obtienen valores monodispersos de tamaño de celda, diámetro de poro y densidad de poros. La relación de aspecto es típicamente de 1000:1, por ejemplo el espesor de una película crecida en ácido sulfúrico tiene un espesor de 20 μm con un diámetro de poro 20 nm^[19,12]; así la relación de aspecto es de 1000:1. La película porosa está inicialmente en contacto con una capa delgada no porosa adyacente al sustrato de aluminio^[20]. La estructura idealizada de las películas de AAP se muestra en la figura 4.

En una celda de anodizado, el ánodo es el aluminio de una pureza alta (conexión de la terminal positiva a una fuente de poder DC). El cátodo que se conecta a la terminal negativa de la fuente, puede ser una placa o barra de carbón, plomo, níquel, acero inoxidable, platino o cualquier conductor eléctrico que sea inerte en el baño de anodizado^[12]. Se recomienda que el cátodo no sea más largo (profundo) que el ánodo (esta recomendación se hace para procesos a escala industrial, pero es aplicable a procesos llevados a cabo en el laboratorio)^[21].

Los parámetros cruciales en el crecimiento de las membranas de AAP son: tipo y concentración del electrolito, temperatura del baño, tiempo de anodizado, densidad de corriente, voltaje de trabajo, los cuales estudiaremos con detenimiento a continuación.

La composición del baño electrolítico se determina por el tipo de película requerida ya sea porosa o barrera. El crecimiento de óxido tipo barrera se hace en soluciones casi neutras en las cuales el aluminio oxidado es fuertemente insoluble, las más comunes son borato de amonio, fosfatos o tartratos. El crecimiento de óxido poroso se genera en electrolitos ácidos en los cuales el óxido no sólo crece sino que también se disuelve. El electrolito más ampliamente usado es el ácido sulfúrico diluido. Otros baños usados en aplicaciones específicas son ácido oxálico, ácido fosfórico y crómico, y mezclas de ácidos orgánicos e inorgánicos^[12]. Una característica común de éstos baños de anodizado es la capacidad para conservar una concentración relativamente alta de aluminio en la solución, esto es esencial en la formación de la película de AAP.

Las etapas para la obtención de las plantillas de Alúmina Anódica Porosa son:

A. PREPARACIÓN INICIAL

Existen dos razones por las cuales es utilizado aluminio de alta pureza; la primera es para asegurar la uniformidad del crecimiento de la matriz porosa; y la segunda para minimizar los defectos y las fisuras que se puedan formar en la matriz porosa por la presencia de impurezas [20]. En general se usa aluminio de alta pureza (Aldrich, 99.999%), disponibles en el mercado en hojas de diferentes tamaños y espesores.

B. TRATAMIENTO TÉRMICO

Las muestras ya cortadas son recocidas en una mufla, en un ambiente de aire o nitrógeno según sea el caso, a una temperatura de entre 200 y 600 °C y un intervalo de tiempo que oscila entre 1 y 24 hrs.

Los tratamientos de recocido son de dos tipos:

- a. Recocido liberador de esfuerzos
- b. Recocido completo

En este trabajo se utilizó un recocido tipo a. El recocido para liberar esfuerzos se realiza mediante un calentamiento en la mufla de por lo menos una temperatura de 340 °C es importante asegurar que la temperatura sea uniforme en toda la muestra, por lo tanto es común especificar un periodo de recocido de por lo menos una hora. La temperatura máxima de recocido no debe exceder los 510 °C para evitar la oxidación y el crecimiento de grano del aluminio. Además de remover los esfuerzos mecánicos el aluminio se recristaliza en ambientes de nitrógeno [22].

C. PULIDO MECÁNICO

Después del recocido las placas de aluminio se pulen mecánicamente para reducir la rugosidad superficial de las muestras. La muestra se pule hasta dejar una superficie con acabado a espejo con polvos de alúmina de tres calibres diferentes, partiendo desde el más grueso hasta el más fino. Esta superficie presenta una menor rugosidad aunque no es suficiente por lo que es necesario pulir cada placa electroquímicamente.

D. LIMPIEZA

Para una limpieza adecuada se usan por lo general soluciones químicas. Hay varias razones por las que el aluminio se limpia: a) Para dar un terminado mate al material (baja specularidad o brillo). b) remover contaminantes en la superficie. c) Cubrir las imperfecciones de la superficie. d) Producir un terminado uniforme en la superficie. e) Quitar la capa de alúmina que se produce naturalmente.

La limpieza química se realiza usando soluciones tanto alcalinas como ácidas. La más frecuentemente usada es el hidróxido de sodio (NaOH), aunque existen otras que ayudan para este propósito y que se mencionará en la metodología experimental.

E. PULIDO ELECTROQUÍMICO

Después de la limpieza, se lleva a cabo el proceso de pulido electroquímico, en donde los puntos más altos de la superficie rugosa se atacan con mayor rapidez que las depresiones. Una característica importante de este proceso es su capacidad para remover la parte de la superficie del metal que está contaminada con óxidos y con rastros (huellas) del pulido residual, compuestos del pulido u otras inclusiones. La composición, orientación y tamaño de grano individual tienen un efecto directo en la

disolución uniforme durante el electropulido, así un material con tamaño de grano "fino" es el indicado para el acabado a espejo. En general la reflectancia especular se obtiene en el aluminio puro que cuenta con una estructura de grano fino.

Para obtener una superficie muy plana, con una rugosidad de nanómetros; el electropulido se puede hacer de dos formas:

- i. Con una mezcla concentrada de ácido crómico y fosfórico (2:8) por 8 min., a 200 mA/cm², a temperatura ambiente, se lavan con agua destilada y finalmente se secan con aire caliente ^[23].
- ii. En una mezcla de ácido perclórico y alcohol etílico (5:1 v/v), a 10 °C de temperatura y con un voltaje de 18 V.

F. ANODIZADO

Las muestras electropulidas se anodizan teniendo en cuenta los parámetros que afectan la naturaleza del óxido formado, como la porosidad, espesor, dureza, tamaño de celda y poro, entre otros.

Los parámetros que se deben considerar y tener como variables fijas son:

- a. Densidad de corriente
- b. Voltaje aplicado
- c. Concentración del electrolito
- d. Temperatura del electrolito
- e. Tipo de electrolito (p.ej. oxálico, sulfúrico, crómico, fosfórico)

Para cada tipo de electrolito se requieren condiciones específicas, para obtener las características deseadas de la muestra a estudiar. La tabla "I" del apéndice B, muestra un resumen de datos recopilados en diferentes artículos, con sus resultados más sobresalientes ^[9].

G. POST-TRATAMIENTO

El post-tratamiento consiste principalmente en el ensanchamiento controlado de poro, la limpieza de la plantilla, el desprendimiento de la plantilla del sustrato de aluminio parcial o totalmente que es a lo que se suele llamar plantilla no soportada. Estos procesos dependen del uso específico que se le vaya a dar a la plantilla. Para un mayor detalle se amplía esta información en la parte correspondiente de la metodología experimental.

H. DEPÓSITO DE MATERIAL EN LAS PLANTILLAS DE AAP

Diversos metales pueden depositarse en el interior de los poros de las membranas de AAP por métodos electroquímicos o químicos. Los métodos electroquímicos son depósito por AC y DC. En el depósito por AC se deben definir parámetros como las frecuencias, temperaturas, concentraciones, etc. La preparación de la muestra consiste sólo en ensanchar el poro logrando también con esto adelgazar la capa barrera y poder usar así sus propiedades rectificadoras; mientras que el depósito por DC es un poco más complejo puesto que se debe eliminar por completo la capa barrera y depositar algún tipo de película conductora sobre esta parte de la plantilla. En el depósito químico o deposición no electroquímica (o reducción del ión metálico apropiado) del metal dentro de los poros de la membrana se debe aplicar un catalizador en las paredes del poro, como resultado tenemos un ancla molecular, y nuevamente después de breves tiempos de inmersión obtenemos tubos metálicos, éstos tubos se cierran formando alambres metálicos sólidos (esto ocurre en tiempos de depósito largos).

A continuación describiremos el mecanismo del funcionamiento de cada técnica usada para estudiar tanto las alúminas anódicas porosas como las nanoestructuras depositadas.

MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS

Los Microscopios Electrónicos fueron desarrollados debido a las limitaciones que presentaron los Microscopios de Luz, entre las que están la amplificación (la Apertura Óptica de Ángulo) y la resolución (relacionada con la Longitud de Onda asociada). A principios de los años 30's el límite teórico había sido alcanzado y había un deseo científico de poder ver los detalles finos del interior de estructuras de células orgánicas; como el núcleo y la mitocondria. Esto requería una amplificación de 10,000x que no era posible con los Microscopios de Luz. El Microscopio de Transmisión de Electrones o TEM por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscope, fue el primer tipo de Microscopio Electrónico desarrollado y se modeló prácticamente como el Microscopio de Transmisión de Luz excepto porque éste enfoca un haz de electrones en vez de luz para ver "a través" de la muestra. Fue desarrollado por Knoll y Ernst Ruska en Alemania en 1931. Por otra parte en 1942 hizo su aparición el Microscopio de Barrido de Electrones o SEM (por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope), con el primer instrumento comercial alrededor de 1965. Su último desarrollo fue debido a la electrónica que involucraba el "barrido" del haz de electrones a través de la muestra ^[45].

Como se señaló al principio de esta sección el Microscopio Electrónico fue creado debido a las limitaciones que presenta el Microscopio Óptico; los dos factores principales inherentes a estas limitaciones son: 1.- **La longitud de onda (λ)** que en el caso de la luz visible es demasiado grande; y con la que en teoría, es imposible formar una imagen de un objeto de dimensiones inferiores a la mitad de la longitud de onda empleada para observarla. Considerando que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, tenemos entonces un instrumento que proporciona una resolución mucho mayor (ver figura 3.2.1).

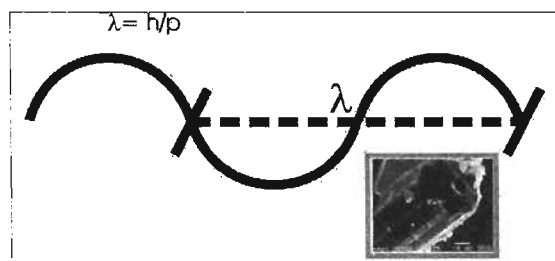


Figura 3.2.1. Esquema representativo de una onda, con una λ (longitud de onda) que esta particularmente relacionada con la resolución del instrumento de medición, por ejemplo con un microscopio electrónico.

2.- **La profundidad de campo** en el Microscopio Óptico es demasiado pobre, el parámetro principal que afecta la profundidad de campo es la apertura de ángulo; que está definida como el ángulo formado entre una línea de la muestra a través del centro de la lente y una línea de la muestra a través del borde de la abertura; el problema con el Microscopio Óptico es su longitud focal corta, ya que aumenta el ángulo de apertura y disminuye la profundidad de campo, mientras que este problema no existe en el SEM (o en el TEM). En el SEM (o en el TEM) la distancia de longitud de trabajo (que es la distancia entre la muestra y el final de los lentes) hace que el ángulo de apertura sea pequeño y por lo tanto se tenga una buena profundidad de campo (ver figura 3.2.2) ^[46].

Pero existen algunas limitaciones, la primera; no es posible ver los electrones, segundo: los electrones no viajan libremente a través del aire, ya que hay suficientes moléculas en el aire como para que un haz de electrones sea absorbido; por lo tanto todo el trabajo se debe hacer bajo vacío, tercero: ya que los electrones tienen carga eléctrica la muestra necesita ser conductora, para disipar esta carga [46]. El tratamiento específico del funcionamiento de los dos diferentes tipos de Microscopios Electrónicos se hará con mayor detalle en los siguientes párrafos.

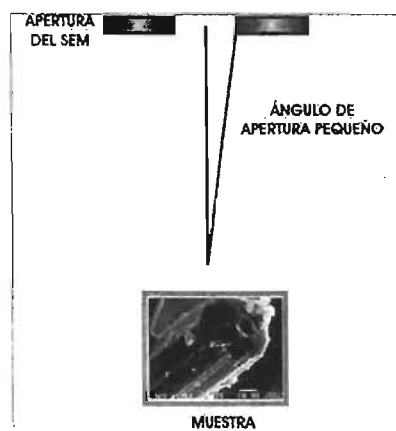


Figura 3.2.2. Esquema representativo del ángulo de apertura del SEM [46].

MICROSCOPIO DE BARRIDO DE ELECTRONES O SEM.

La fuente de electrones que posee el SEM es frecuentemente un filamento de tungsteno, y se calienta haciendo pasar una corriente eléctrica a través de él. No sólo emite luz, además se forma una nube de electrones alrededor del filamento que son reabsorbidos cuando se interrumpe la corriente. Se colocan dos placas adyacentes; cercanas al filamento; a las que aplicamos una diferencia de potencial y es entonces cuando se produce un haz de electrones. La nube electrónica es arrastrada hacia el ánodo haciendo que viaje a través de la apertura en el cátodo. Pero en esta etapa, los electrones ganan suficiente velocidad y la mayoría de ellos pasa a través de la apertura del ánodo. Así la velocidad de los electrones emitidos por este cañón es controlada por la diferencia de potencial (voltaje de aceleración) aplicado al cátodo y al ánodo. Los electrones forman un patrón de aerosol, obteniendo un flujo de electrones, que se controla con lentes electromagnéticas, y estas son en general bobinas con un núcleo de hierro cilíndrico, en las que al circular una corriente crean un campo magnético que actúa como una lente. La ventaja con las lentes electromagnéticas es que al variar la corriente a través de la bobina se produce una variación en el campo electromagnético y en consecuencia tiene una longitud focal variable. El SEM cuenta con dos tipos de lentes electromagnéticas: condensadores y objetivos. Las lentes condensadoras controlan el tamaño del haz, o la cantidad de electrones que viajan a través de la columna. Aumentando la mancha del haz se logra mejorar el cociente señal ruido, sin embargo debido a que el diámetro del haz es grande se tiene una baja resolución. Dependiendo de la amplificación, existe un compromiso entre señal/ruido y resolución, lográndose la mejor calidad de imagen.

En tanto que la lente objetivo enfoca al haz dentro de un punto de la muestra, se hace necesario tener la muestra en foco apropiado, por lo cual la columna está diseñada para este efecto. Ahora se necesita que el haz realice un barrido; esto se logra colocando un conjunto de placas alrededor del haz y

variando el potencial entre ellas. Si estas placas están unidas a un generador de barrido, el haz puede hacer líneas de barrido a través de la muestra. La imagen se forman dependiendo de la interacción entre el haz de electrones con los átomos de la muestra (ver figura 3.2.3). El haz incidente no se refleja simplemente después de interactuar con la superficie. El haz viaja a través de la muestra y pueden ocurrir tres cosas ^[45]:

1. Que el haz pase a través de la muestra sin colisionar con cualquiera de los átomos de la muestra.
2. Puede colisionar con los electrones de los átomos de la muestra, creando electrones secundarios. Aquí el haz incidente está compuesto por electrones altamente energizados. Si uno de estos electrones colisiona con los electrones de los átomos de la muestra, lo golpeará sobre la superficie; estos electrones son llamados electrones secundarios y son débiles de energía. Si éstos están lo suficientemente cerca de la muestra, pueden ser recolectados mediante un detector de electrones colocado en el compartimiento donde se encuentra la muestra. Si el SEM se encuentra en el modo de imagen de electrones secundarios, como el haz barre a través de la topografía de la superficie, los electrones secundarios son emitidos de la muestra. Si el haz atraviesa una depresión o agujero en la muestra, la cantidad de electrones secundarios que puede escapar de la superficie muestra se reduce y en la imagen procesada corresponde a un punto negro. Inversamente, si el haz incidente barre a través de una proyección o elevación de la muestra, más electrones secundarios pueden escapar de la superficie de la muestra, y en la imagen procesada tiene lugar a un punto brillante.
3. Puede colisionar con el núcleo de los átomos de la muestra, creando electrones retro-dispersados; es decir, rebotan de la muestra. Estos electrones tienen una energía alta y una muestra con una alta densidad creara más de ellos, es decir, un área baja de peso atómico de la muestra no emite tantos electrones retro-dispersados como un área alta de peso atómico. En realidad la imagen es un mapeo de la densidad atómica de la superficie de la muestra.

En general lo que se puede estudiar de la muestra es la topografía, morfología, composición información cristalográfica ^[46].

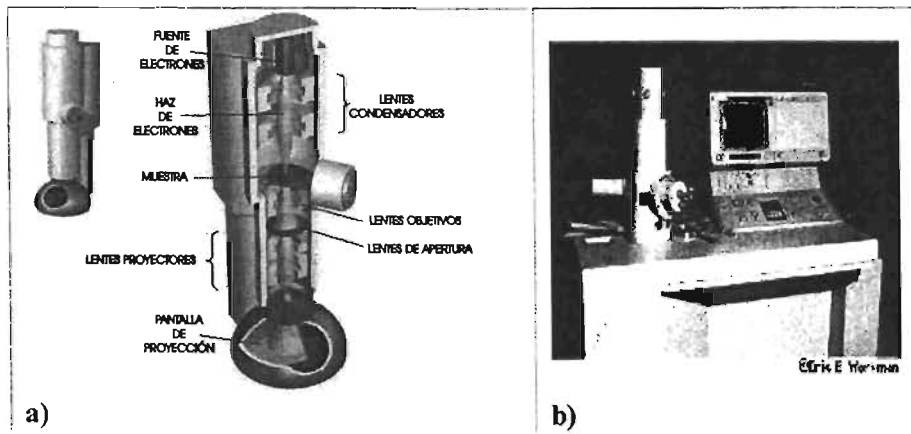


Figura 3.2.3. a) Esquema del funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM); b) Imagen de un SEM. [46].

MICROSCOPIO DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES O TEM.

Con este microscopio se pueden ver objetos del orden de algunos ángstroms (10^{-10} m). Por ejemplo, se pueden estudiar pequeños detalles de una célula o niveles cercanos a la escala atómica de diferentes materiales. La posibilidad de tener aumentos considerables hace que el TEM sea una valiosa herramienta en investigaciones médicas, biológicas y de materiales [47].

En general el funcionamiento es muy parecido al del SEM, aquí también la fuente de electrones es un filamento de tungsteno, que al calentarse genera una nube que es acelerada formando un haz de electrones.

Las primeras lentes electromagnéticas por las que atraviesa el haz son el condensador y objetivo, los cuales se encargan de enfocar el haz en cierta área de la muestra en estudio. Si la muestra es lo suficientemente delgada para que algunos electrones pasen a través de ella (los no retrodispersados), entonces el lente proyector trazará un patrón de interferencia (o la imagen) sobre una pantalla de fósforo, que está justo debajo de los lentes proyectores. Las áreas oscuras de la imagen representan las áreas donde existe un espesor o densidad mayor ya que sólo atraviesan unos cuantos electrones; las áreas más iluminadas de la imagen representan las áreas de la muestra donde hubo más electrones transmitidos, y son áreas cuyo espesor está enrarecido o presentan una baja densidad. La imagen finalmente puede ser estudiada directamente por el operador o fotografiada con una cámara [46].

En general lo que se puede estudiar de la muestra es la Morfología, Composición (si cuenta con el equipo) e información Cristalográfica. El TEM puede contar con una considerable resolución (alta), por ejemplo, existen instrumentos que pueden ver átomos. Sin embargo existen algunas limitaciones con el TEM, la primera, es que como el haz de electrones viaja a través de la muestra se necesita una preparación de la muestra que la haga lo suficientemente delgada. La segunda, la muestra en bulto y no la superficie es la que está siendo reflejada [45,46,47]. Ver figura 3.2.4.

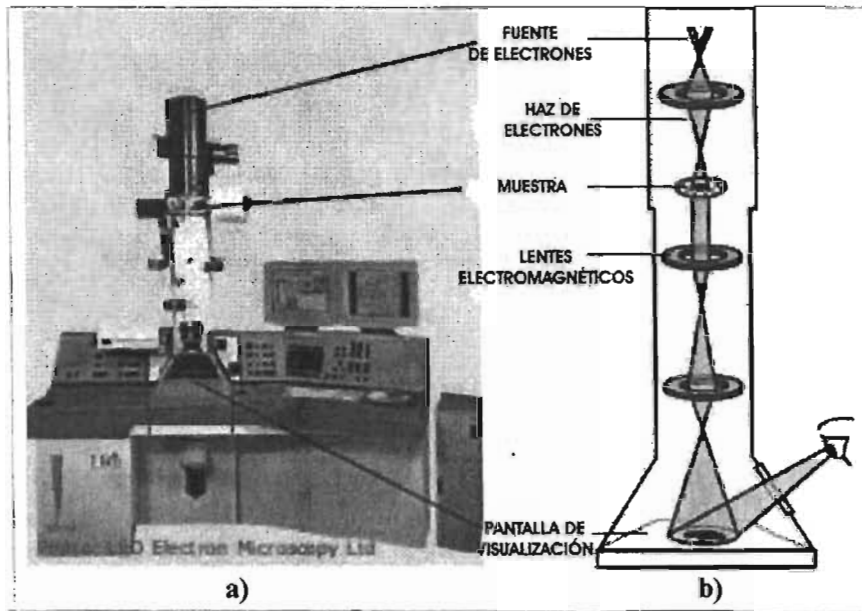


Figura 3.2.4. a) Imagen de un TEM; b) Esquema del funcionamiento del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM); (47).

TEORÍA ESPECTROSCÓPICA

La teoría espectroscópica es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. Los colores que vemos y el hecho de los que podamos verlos son consecuencia de la absorción de energías por compuestos orgánicos e inorgánicos; y el hecho de que las longitudes de onda a las cuales un compuesto absorba energía radiante depende de la estructura del compuesto. Es por eso que las técnicas espectroscópicas pueden emplearse para determinar las estructuras de compuestos desconocidos y para estudiar las características de los enlaces en compuestos conocidos ⁽⁴⁾.

La radiación electromagnética se puede describir como campos eléctricos y magnéticos que oscilan perpendicularmente a la dirección de traslación por el espacio dando lugar a ondas transversales (figura 3.2.5) o como cuantos o paquetes de energía. Y se define generalmente mediante dos parámetros: *longitud de onda* (λ ; [m]; distancia recorrida por un ciclo completo) y *frecuencia* (ν ; [Hz]; número de oscilaciones completas que realiza la onda por segundo). En el vacío, el producto de estos dos parámetros es constante e igual a la velocidad de traslación de la luz; $\lambda\nu = c$. Además la energía que lleva el cuanto es proporcional a la frecuencia de la radiación que forma; teniéndose la ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad ; h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}; c \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s} \quad \dots\dots\dots (1)$$

Al conjunto de radiaciones electromagnéticas se le llama espectro electromagnético y es conveniente agruparlas en regiones para establecer sus propiedades. En la tabla 1; se observa que la zona del visible (radiaciones percibidas por nuestro ojo) es muy pequeña en comparación con la gran amplitud del espectro. Hay que tomar también en cuenta que aunque se hable de una radiación determinada físicamente es imposible aislar dicha radiación siempre podemos obtener un rango de radiaciones pequeño según la precisión del dispositivo (difractores y filtros), pero nunca una sola.

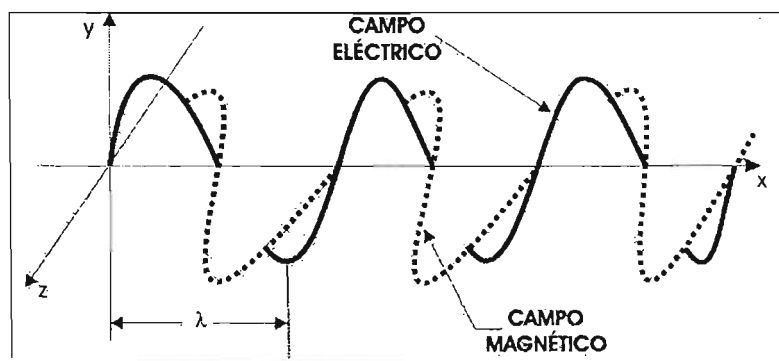


Figura 3.2.5. Radiación electromagnética ^[48].

NOMBRE	INTERVALO DE λ	APLICACIONES
Rayos X	0.1 – 10 nm	fluorescencia
Ultravioleta (UV)	10 – 380 nm	Absorción / emisión
Visible (VIS)	380 – 780 nm	Absorción / emisión
Infrarrojo (IR)	780 nm – 300 μ m	infrarrojos
Microondas	300 μ m – 0.01 m	
Radio	0.01 – 10 m	Resonancia electrónica / nuclear

Tabla 1. Las radiaciones más importantes para análisis químico.

El mecanismo por el cual las moléculas absorben radiación electromagnética se explica a continuación.

Cuando una molécula absorbe un fotón su energía interna aumenta y pasa a un estado inestable, por lo que rápidamente vuelve a liberar esa energía "sobrante" y vuelve al estado inicial que es más estable. El estado inicial se denomina **estado fundamental** y el estado más energético se llama **estado excitado**. La absorción de radiación produce un paso del estado fundamental al excitado y en el proceso contrario (llamado relajación) hay una liberación de energía. Esta energía liberada en la relajación puede ser en forma de calor o en forma de radiación electromagnética nuevamente. Al proceso de desprendimiento de radiación se llama **emisión**.

La molécula al aumentar el nivel energético debido a la absorción ocasiona cambios en los enlaces intramoleculares y/o en el movimiento de los electrones alrededor del átomo. Estos cambios se llaman transiciones y se clasifican en tres tipos: transiciones electrónicas (átomos), transiciones vibracionales (moléculas o iones) y transiciones rotacionales (moléculas o iones).

Así, las radiaciones más energéticas (VIS, UV y mayores) comunican suficiente energía como para alterar el movimiento orbital de los electrones, tanto alrededor de un átomo sólo como de los orbitales de enlace entre dos átomos. Las radiaciones menos energéticas (IR) producen cambios en los movimientos de vibración y rotación de la molécula [48].

ESPECTROSCOPIA UV-VIS

El espectro visible se extiende aproximadamente desde los 380 nm (violeta) hasta 780 nm (rojo), mientras que el del ultravioleta abarca el intervalo de 10 – 380 nm. La absorción de luz visible – ultravioleta poseen una energía superior y su absorción se traduce en transiciones electrónicas, es decir de la promoción de electrones del estado fundamental a un estado excitado, en el cual ocupan orbitales de energía superior (4), estas transiciones son de electrones compartidos que forman enlaces o de electrones de orbitales atómicos externos (no compartidos) [48]. Estas transiciones requieren aproximadamente de 168 a 1260 kJ/mol para pasar a estos estados. La energía que se absorbe se disipa en forma de calor, luz o en reacciones químicas (4).

El instrumento utilizado en la técnica es el **espectrofotómetro visible-ultravioleta**. Que permiten trabajar con una gran cantidad de longitudes de onda, incluso hay algunos dispositivos que hacen un barrido en una región del espectro dando un gráfico del espectro de absorción de una sustancia.

Estos aparatos constan de un selector de longitudes de onda, y una celda (de cuarzo o vidrio) transparente de 1 cm de lado y 3 cm de alto donde se coloca la disolución a medir. Normalmente hay dos huecos para dos celdas, uno para la muestra y otra para una disolución de referencia o blanco, frente a la cual se hacen por lo general las medidas ^[48]. El espectrofotómetro UV grafica la absorbancia (A) como función de la longitud de onda de la radiación incidente λ . Al obtener el espectro la absorción de energía se indica como absorbancia, magnitud que se define matemáticamente como:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \dots\dots\dots (2)$$

donde

A = absorbancia,

I_0 = intensidad de la luz incidente (a una cierta longitud de onda),

I = intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (misma longitud de onda).

Además la absorbancia de un compuesto a una longitud de onda en particular se incrementa al aumentar el número de moléculas que sufren la transición. En consecuencia, la absorbancia depende de la estructura electrónica del compuesto, de la concentración de la muestra y de la longitud (o espesor) de la celda empleada, se puede expresar mediante la siguiente ecuación que se conoce como la *ley de Lambert-Beer*:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log T = kcl \quad \dots\dots\dots (3)$$

donde

T = transmitancia,

c = concentración de la muestra, por ejemplo, en moles por litro,

l = longitud de la celda, por ejemplo, en cm,

k = coeficiente de absorción (constante de proporcionalidad).

Finalmente la energía transmitida a la muestra es suficiente para permitir que ocurra un gran número de diferentes transiciones electrónicas entre los múltiples niveles de energía vibratorios y rotacionales de la molécula. Aún cuando se cuantiza cada transición, los valores ΔE están tan cercanos que la resolución completa en una solución es imposible. Se obtiene una banda amplia de absorción, compuesta de todas estas transiciones superpuestas ⁽⁴⁾.

MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA.

Los microscopios han sido fundamentales en la apertura de nuevas fronteras en la ciencia. El Microscopio Óptico revolucionó la biología permitiendo a los científicos tener una imagen de la célula viva, y el advenimiento del Microscopio Electrónico ha dado forma a mucho de nuestro entendimiento de la estructura de las células y de los materiales inorgánicos. La invención y desarrollo del Microscopio de Barrido por Sonda o SPM (por sus siglas en inglés "Scanning Probe Microscopy"), tiene la capacidad de tomar imágenes de la materia a escala atómica y abrir perspectivas frescas en todos los campos desde semiconductores hasta biomoléculas, y en algunos casos estos microscopios pueden medir propiedades físicas como la conductividad de la superficie, la distribución de la carga estática, fricción localizada, campos magnéticos y el módulo de elasticidad, teniendo como resultado aplicaciones diversas. Pero los investigadores no han sido observadores pasivos, sino que han ideado métodos para modificar y medir con el microscopio y así explorar las características no sólo físicas sino también químicas y biológicas del objeto en estudio [50,51].

Los SPM's forman una familia de instrumentos usados para estudiar las propiedades superficiales de los materiales desde escala atómica hasta un nivel micrométrico. Todos los SPM's contienen los componentes ilustrados en la figura 3.2.6. De la familia de los SPM's el que más se usa es el AFM o Microscopio de Fuerza Atómica (por sus siglas en inglés "Atomic Force Microscopy").

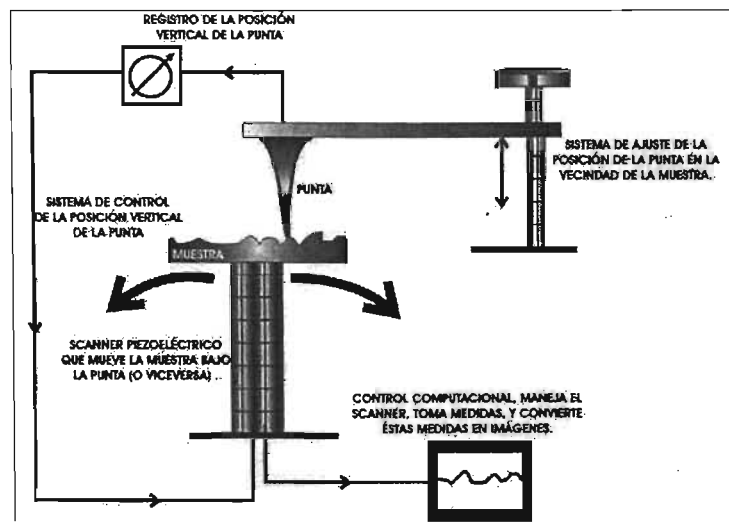


Figura 3.2.6. Esquema generalizado del SPM.

La sonda del AFM sobre la superficie de la muestra en forma de punta, mide un par de micras de largo y a menudo menores de 100 Å de diámetro. La punta es localizada libre al final del cantilever, que tiene de 100 a 200 µm de longitud. Las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra causan que el cantilever se doble, o defleccione. Un detector mide la deflexión del cantilever cuando la punta se barre sobre la muestra, o la muestra es barrida bajo la punta.

Las mediciones de las deflexiones del cantilever permiten que una computadora genere un mapa de la topografía de la superficie. Los AFM's pueden ser usados para estudiar aislantes y semiconductores así como conductores eléctricos. Diversas son las fuerzas que contribuyen a la deflexión de un cantilever del AFM. La fuerza más comúnmente asociada con la microscopía de fuerza atómica, es una fuerza interatómica, llamada fuerza de Van der Waals. La dependencia de la fuerza de Van der Waals sobre la distancia entre la punta y la muestra se muestra en la figura 3.2.7.

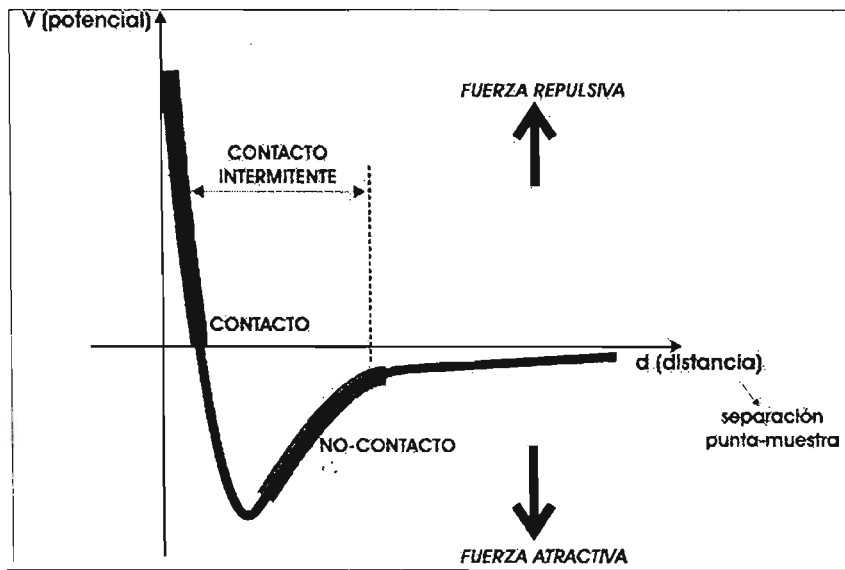


Figura 3.2.7. Comportamiento de fuerza interatómica vs. distancia (fuerza de Van der Waals).

Se tiene de la figura 3.2.8 tres formas de medir sobre la superficie de la muestra: a) modo contacto, b) modo no-contacto y c) modo intermitente.

En el modo contacto (C-AFM), el cantilever está sostenido menos que algunos Ångstrom de la superficie de la muestra; y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. Ver figura 3.2.8a.

En el modo no contacto (NC-AFM), el cantilever está por encima de la superficie del orden de 10 a 100 Ångstrom, y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es atractiva (en gran parte es el resultado de las interacciones de largo alcance de las fuerzas de Van der Waals), la fuerza reducida representa una ventaja al estudiar muestras elásticas o suaves. Ver figura 3.2.8b.

El modo intermitente (IC-AFM) es similar al modo no contacto (NC-AFM), excepto que en el IC-AFM la punta del cantilever vibra mucho más cercana a la muestra de tal forma que en su recorrido apenas golpea o hace una especie de "tap" o "golpecitos", donde la amplitud de oscilación del cantilever en este modo cambia como respuesta al espaciamiento entre la punta y la muestra; una imagen que representa la topografía de la superficie se obtiene monitoreando estos cambios. Se ha encontrado que el modo Intermitente es más efectivo que el modo no contacto cuando el tamaño de barrido es mucho más largo y que incluya una gran vibración en la topografía de la muestra. Ver figura 3.2.8c.

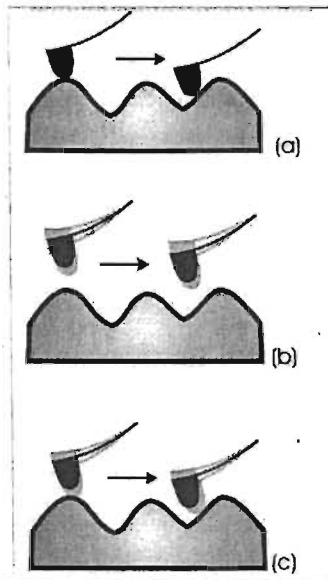


Figura 3.2.8. Esquema de los tres modos con los que trabaja el Microscopio de Fuerza Atómica. (a) Modo Contacto (C-AFM); (b) Modo No Contacto (NC-AFM); (c) Modo Contacto Intermitente (IC-AFM).

Sólo me centraré en el modo contacto (C-AFM), debido a que es la técnica que uso para observar y caracterizar las muestras elaboradas.

El modo contacto es también conocido como modo repulsivo, la punta del AFM hace un suave "contacto físico" con la superficie de la muestra. Esta punta está adherida al final de un cantilever con una constante de resorte baja; tan baja como la constante de resorte efectiva que presentan los átomos de la muestra adyacente. Como el escáner atraviesa suavemente la punta a través de la muestra (o la muestra bajo la punta), la fuerza de contacto causa que el cantilever se doble para acomodar los cambios en la topografía. Si observamos la figura 3.2.7, la gráfica en el lado derecho, los átomos tienen una distancia de separación mucho mayor. Como los átomos son gradualmente acercados, ellos se atraen primero débilmente; esta atracción se incrementa hasta que los átomos están tan cercanos que sus nubes electrónicas interactúan y presentan una repulsión electrostática. Esta repulsión electrostática debilita progresivamente la fuerza atractiva conforme la separación interatómica continua disminuyendo. La fuerza se hace cero cuando la distancia entre los átomos alcanza un par de Ångstrom, alrededor de la longitud de un enlace químico. Cuando la fuerza total de Van der Waals empieza a ser positiva (repulsiva) es entonces cuando se dice que los átomos están en contacto. La pendiente de la curva de Van der Waals es muy empinada en el modo contacto o repulsivo. Como resultado, cuando el cantilever empuja la punta en contra de la muestra, el cantilever se dobla antes de forzar a que los átomos de la punta se acerquen a los átomos de la muestra. Si se coloca una punta en el cantilever y se acerca lo suficiente lo que hará en la superficie de la muestra es deformarla.

Además de la fuerza de Van der Waals descrita anteriormente, existen dos fuerzas que están generalmente presentes durante la operación del AFM en modo contacto: una fuerza de capilaridad

ejercida por una capa delgada de agua a menudo presente debido al medio ambiente y una fuerza externa ejercida por el cantilever mismo. La fuerza de capilaridad depende de la separación entre la punta y la muestra; mientras que la fuerza ejercida por el cantilever es como la fuerza de un resorte comprimido.

La mayoría de los AFM comerciales están hechos para detectar la posición del cantilever con técnicas ópticas. El esquema más común se muestra en la figura 3.2.9, un haz de láser rebota desde la parte posterior del cantilever en una posición sensible al fotodetector (PSPD). Como el cantilever se dobla la posición del haz de láser en el detector cambia. En si mismo el PSPD puede medir desplazamiento de luz tan pequeños como de 10 Å. El cociente de la longitud de la trayectoria entre el cantilever y el detector de la longitud del cantilever mismo produce una amplificación mecánica; como resultado el sistema puede detectar movimientos verticales de sub-ángstroms de la punta del cantilever. Otros métodos para detectar la deflexión del cantilever es fabricarlo de un material piezoresistivo para poder detectar la desviación eléctricamente. Una vez que el AFM haya detectado la deflexión del cantilever, puede generar la topografía del conjunto de datos; operados ya sea en modo de altura constante o en modo de fuerza constante. En ambos casos la imagen se genera del movimiento de escáner sobre la muestra.

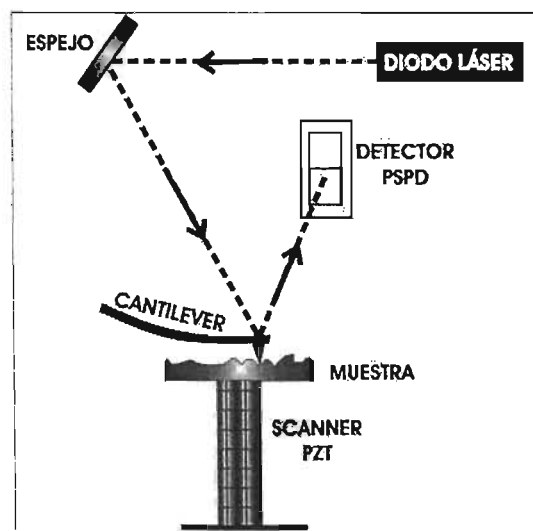


Figura 3.2.9. Esquema de detección del haz reflejado, para modo contacto.

ESTUDIO DE PROPIEDADES

El óxido de aluminio anódico posee diversas propiedades que lo hacen especialmente valioso como plantilla ^[6]. Como lo son:

- a. La posibilidad de controlar el tamaño de poro, ya sea variando las condiciones de crecimiento o someténdolas a un proceso químico de ensanchamiento de poro. Pueden ser preparadas con un diámetro de ~ 10 a ~ 400 nm ^[6].
- b. Si la densidad de corriente de anodizado aumenta ligeramente entonces la densidad y el diámetro de poro disminuyen; pero sucede lo contrario si la temperatura aumenta (y se fija la densidad de corriente) ^[25].
- c. Debido a que se tiene un control sobre el tamaño de poro, densidad de poro y lo más importante el ordenamiento espacial mejora con el incremento en la densidad de corriente. Los poros tienden a iniciar su nucleación en las regiones donde aumenta la energía elástica de la superficie; típicamente es en las fronteras de grano ^[25].
- d. El espesor de la plantilla aumenta con el aumento en la temperatura y una densidad de corriente baja, siendo mucho menos sensible a la concentración del electrolito ^[20].
- e. Además, el arreglo y la forma de los poros en la AAP son determinados por el voltaje aplicado, la temperatura, el tipo y concentración del electrolito. Por ejemplo, usando condiciones específicas en el anodizado del aluminio, se obtiene un arreglo hexagonal con poros circulares en el centro.
- f. Su alta estabilidad térmica, ya que pueden ser calentada a altas temperaturas (~ 1000 °C) sin presentar degradación ^[6].
- g. Su alta resistencia a la radiación ^[24].
- h. Su carácter dieléctrico. Consecuentemente la única forma de que la membrana de alúmina no fuese aislante sería con un electrolito conductor dentro del volumen libre de la membrana, es decir, embebido dentro de los poros. Por lo tanto la resistividad de la membrana de alúmina es función de su porosidad, es decir de los poros, del espesor de la membrana, de la resistividad del electrolito, y el grado en el cual el electrolito moja los poros de la membrana; obteniéndose que la resistencia es cinco veces más grande en membranas con "segundo" paso que en las de "primer" paso ^[23].
- i. La presencia en ellas de poros que son altamente monodispersos, pudiendo además presentar porosidades mayores al 50% ^[6].

- j. Su alta transparencia en la región visible del espectro lo cual permite la investigación de las propiedades ópticas del material depositado, especialmente si el baño electrolítico de anodizado, es ácido oxálico [6].
- k. Su alto módulo de Young. En base a pruebas de deflexión se puede calcular el módulo de Young, donde en un caso particular se encontró que es de 11 GPa para una membrana de 40 μm de espesor. Se encontró también que entre menos espesor de la plantilla el módulo de Young aumenta, por ejemplo, para una membrana de 10 μm el módulo de Young es de 100 GPa, aunque este dato debe ser tomado como una aproximación ya que existen muchos errores por el poco rango de deflexión que puede usarse [13].
- l. Finalmente uno de los fenómenos interesantes concernientes con este material es la modificación del espectro de energía debido al confinamiento cuántico [24].

3.3 PLANTILLAS DE ALÚMINA ANÓDICA POROSA

FORMACIÓN DE POROS

Una amplia variedad de técnicas han sido utilizadas para estudiar la morfología de las capas del óxido formado por anodizado del aluminio [26]. La capacidad para entender los estados iniciales del anodizado ha sido ayudada fuertemente por nuevas técnicas de examen de las películas, particularmente por técnicas de desmontado de la película y ultramicrotomo. La separación de las películas permite un examen directo de películas muy delgadas formadas en los primeros segundos del anodizado. Por otra parte el ultramicrotomo es una técnica que permite la observación de rebanadas muy finas de material para la observación directa de la sección transversal. Presentando una ventaja obvia con respecto a la técnica de réplica de carbono (usada anteriormente para el estudio de las películas). Estos estudios ópticos se han efectuado en películas producidas en ácidos como son el sulfúrico, oxálico, fosfórico y crómico. En cada caso los cambios que ocurren durante el crecimiento de la película parecen ser similares (2). Así la estructura que se revela regularmente en películas tipo poroso relativamente gruesas es un óxido uniforme penetrado por numerosos poros o capilares, perpendiculares a la interfase metal-óxido. Estos poros están localizados dentro de las celdas de óxido cilíndricas que se distribuyen en un orden aproximadamente hexagonal. Como ya se dijo, en la AAP la parte porosa de la película está separada del sustrato de aluminio por una capa barrera uniforme y compacta. Por debajo de cada poro, el sustrato de aluminio está ondulado hemisféricamente [26].

Los factores importantes en la formación del poro son: la densidad de corriente, el tipo y concentración del electrolito (el pH del electrolito es un factor importante en la velocidad de disolución de la alúmina para la formación de los poros), el campo eléctrico y el voltaje de operación. Un análisis detallado de estos factores contribuirá a un mejor entendimiento de cómo se forman los poros así como de su ordenamiento final.

Hoar y Yahalom en sus estudios obtuvieron curvas típicas de corriente vs. tiempo de anodizado a voltaje constante, en las que la rápida caída inicial es seguida por un súbito ascenso y un último descenso mucho más lento hasta alcanzar un valor constante. La gráfica es interpretada como el resultado de dos procesos traslapados; uno de éstos es el decaimiento exponencial debido a la formación de la capa barrera y el segundo representa la corriente de formación del poro (2). En otros estudios pero con los mismos resultados, se tomaron las gráficas de corriente vs. tiempo; para una película tipo barrera y para una tipo poroso, inicialmente ambas transiciones son idénticas, la formación de la capa barrera origina que la fuerza del campo eléctrico y la densidad de corriente disminuyen rápidamente. En el punto A de la gráfica de la figura 3.3.1, las dos curvas ahora son divergentes; la densidad de corriente de la película barrera decrece exponencialmente, mientras que la densidad de corriente de la película porosa, después de un periodo corto de disminución continua, comienza a incrementar. La densidad de corriente final para las dos películas difiere enormemente. Por otro lado, la corriente en la película barrera es principalmente electrónica, mientras que la corriente en la película porosa es casi completamente iónica (para películas porosas en otros metales esto puede no ser verdad, puesto que la magnitud de la corriente iónica

depende de la corriente electrónica, no solamente del fuerte campo eléctrico, sino también de sus respectivas conductividades) [16].

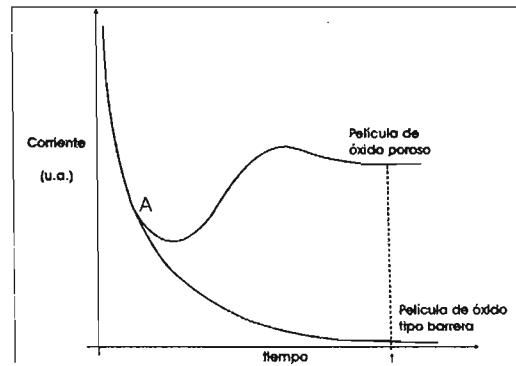


Figura 3.3.1 Corriente vs. el tiempo transcurrido para la formación de una película anódica tipo barrera y una tipo porosa en aluminio. El punto A representa el punto en el cual ocurre la divergencia de las dos curvas, y por lo tanto puede ser relacionado con el fenómeno de iniciación de poro. El tiempo t es típicamente de 25 segundos para un voltaje de 15 V aplicado en aluminio en ácido sulfúrico al 15% [16].

Teniendo establecido en donde se inicia la película porosa, y teniendo relacionado tal inicio con los cambios en la capa barrera, ahora es necesario identificar el rol del ion en la formación de la película porosa.

La superficie inicial tiene cierto grado de rugosidad, esto puede ser por el proceso de fabricación del metal, o por un grabado químico, o por la limpieza previa al anodizado; por ejemplo, en el proceso de electropulido que conduce a un acabado a espejo, se crea una superficie de textura ondulada con celdas poco profundas del orden de 100 nm de diámetro. Durante el crecimiento inicial, la película de óxido en las crestas y protuberancias de la superficie de aluminio es más gruesa que en las depresiones. Los iones se mueven a través del óxido más fácilmente en estos lugares, esto puede deberse a un alto nivel de tensión en la película, impurezas, o defectos del óxido; provocando que la corriente se concentre en estos lugares. Esto es una situación temporal y como el óxido adquiere características cada vez más uniformes la corriente cambia a través de la delgada capa de óxido que se encuentra en las depresiones. Al desarrollarse una geometría cóncava, existe un campo eléctrico ligeramente más alto en las depresiones, y promueve una disolución local asistida por el campo [12]. La disolución ocurre porque los átomos de oxígeno superficiales prefieren estar rodeados por moléculas de agua en la solución en bulto debido a la presencia del campo eléctrico, esto acelera la tasa de solubilidad de los átomos de oxígeno de la superficie. Puesto que aumenta el gradiente del potencial con el adelgazamiento de la capa de óxido y en consecuencia se tiene una resistencia eléctrica específica baja, los poros tienden a crecer y auto-perpetuarse debido a un mecanismo positivo de regeneración. La curvatura reducida ayuda a la tasa de disolución para seleccionar solamente el tamaño de poro. Finalmente la superficie entera es cubierta uniformemente por los poros que constituyen los núcleos de las celdas hexagonales. Podemos observar entonces que el gradiente de potencial es lineal con el espesor de la capa de óxido, mientras que la separación y diámetro de los poros es lineal con el voltaje de anodizado.

Al formarse los poros la geometría de la celda concentra la corriente a través del óxido en la base del poro. El camino más corto entre el metal y el electrolito está dentro de esta zona (la zona oscura en la figura 3.3.2), además el campo eléctrico es uniforme y con el valor más alto. Esta es una característica crítica para el desarrollo de la estructura porosa; así como el hecho de que los iones de Al^{3+} se disgreguen en el electrolito. Los iones se mueven por la conducción del intenso campo eléctrico: los cationes de aluminio alcanzan la superficie del poro y pasan a la solución, y la deposición del óxido queda confinada en la interfase metal-óxido en la base del poro, observándose como el aluminio es consumido durante el crecimiento de la película. Como el aluminio metálico es oxidado, la interfase metal-óxido se mueve hacia la parte interna del metal, el óxido tipo barrera en la periferia de la base del poro no es penetrado por el campo eléctrico y se convierte en parte de la pared de la celda. La pared de la celda y el poro aumentan en altura, mientras que la celda y el diámetro de poro permanecen fijos ^[12].

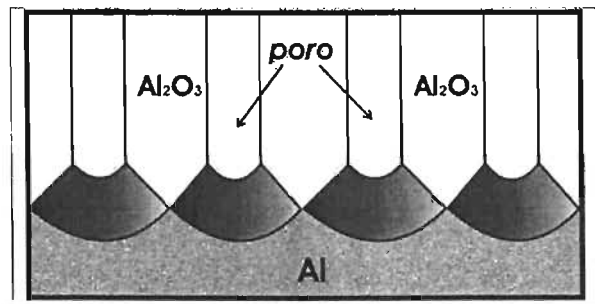


Figura 3.3.2. Se muestra que el transporte iónico ocurre sólo dentro de la zona gris oscuro ^[12].

El desarrollo inicial del poro puede ser visto como una competencia entre el crecimiento de la película y la disolución de la misma bajo el campo en la base del poro en un ambiente agresivo, con un calentamiento Joule local y variaciones de composición posibles en la película, que influyen tanto el crecimiento como la disolución ⁽²⁾.

ORDENAMIENTO DE POROS

La auto-organización durante el crecimiento de poro conduce a una estructura porosa, organizada espontáneamente dentro de un arreglo hexagonal compacto. Se sabe que el ordenamiento se forma bajo condiciones de anodizado específicas después de largos periodos de anodización donde el resultado se puede observar claramente en la parte inferior de la plantilla. Masuda et al. fueron los primeros que reportaron el crecimiento de poro auto-organizado, obteniendo un mejor arreglo en membranas que después de un primer anodizado (por periodos prolongados), es retirado el óxido formado, quedando un arreglo de patrones cóncavos sobre la superficie de aluminio que servirán en el segundo anodizado como una máscara para el crecimiento de los poros en la alúmina, cuyo resultado es un mejor ordenamiento tanto de poros (en su forma de panal de abejas) como de los dominios [22].

El modelo propuesto para explicar el auto-ordenamiento sugiere que existe una interacción repulsiva entre poros vecinos causada por una tensión mecánica en la interfase metal-óxido que promueve la formación de un arreglo de poros ordenados hexagonalmente. La tensión o estrés mecánico es asociado con la expansión debido al óxido formado en el anodizado. Puesto que la oxidación ocurre en la base del poro, el material sólo puede expandirse en la dirección vertical, así que las paredes del poro existente son empujadas hacia arriba. Además cuando el aluminio es oxidado, el volumen se expande por aproximadamente un factor de 2 ya que la densidad atómica del aluminio en la alúmina es la mitad que en aluminio metálico [15,27]. Para tal caso, experimentos realizados proporcionan los siguientes datos: el volumen de expansión ξ para capas no porosas es máximo es decir $\xi_{\text{máx}} \sim 2$ y disminuirá con la porosidad. Como demuestra Jessensky et al., si $\xi < 1.2$, la porosidad inicial es grande, la fuerza promotora del ordenamiento es demasiado pequeña y el arreglo de poro permanece desordenado; si $\xi \approx 1.2$, hay una pequeña fuerza que promueve del crecimiento ordenado de poro. Si $1.3 < \xi < \xi_{\text{máx}}$, el tamaño de dominios de orden de área (que es la disposición ordenada de poros en un área determinada) puede disminuir lo suficiente y finalmente desaparecer [28].

El factor de volumen de expansión es un parámetro que nos ayuda a cuantificar el arreglo ordenado de los poros. Así el volumen de expansión del aluminio durante la oxidación juega un papel importante y una expansión moderada es lo más conveniente para la auto-organización en la alúmina anódica; existen dos técnicas para medir la expansión. La primera es midiendo el aluminio consumido, el espesor de la alúmina y el del aluminio después del anodizado; y la segunda es midiendo la eficiencia de corriente para la formación del óxido, que se obtiene de la masa producida por la alúmina y el flujo de carga durante la oxidación [15]. Además se determinó que la calidad de ordenamiento de esta estructura depende del voltaje de anodizado, de la temperatura del baño del electrolito (a temperaturas bajas existe una distribución de poro con una alta simetría), del tipo de electrolito (ácido oxálico, sulfúrico, fosfórico o crómico), y un efecto menos significativo, de la orientación cristalográfica de los granos de aluminio (más no del tamaño) y del efecto en la superficie debido al tratamiento térmico en el pre-anodizado [29,30].

Otro parámetro significativo en el auto-ordenamiento son los dominios los cuales son porciones de áreas libres de defectos, y están limitadas por algunas micras que están separadas por dominios vecinos con diferentes orientaciones de retículos de poro; en otras palabras los arreglos ordenados de poro muestran una estructura de dominio análoga a una estructura bidimensional policristalina. Se observan entonces dominios ordenados aunque también los hay no ordenados, estos últimos se deben a una contracción o expansión de volumen muy fuerte [15,22]. El grado más bajo de perfección de la estructura se debe probablemente a una tasa de crecimiento alta, a una interacción de tiempo reducida para el proceso de auto-organización así como a condiciones de anodizado no optimizadas. En análisis efectuados a una serie de estructuras de alúmina porosa muestran que el tamaño de dominio no aumenta linealmente con el tiempo sino que presenta un máximo, la razón de que disminuya el tamaño de dominio después de un tiempo crítico puede ser explicado como una aberración de la regla de porosidad del 10% debido a un cambio en el pH en la base del poro (esta regla debe cumplirse si se desea tener un auto-ordenamiento, y es independiente de las condiciones de anodizado), además se ha observado que la forma del poro para tiempos de anodizado prolongado no es más un círculo, como se observa en regímenes ordenados, sino que es un triángulo o un polígono [28].

Las estructuras de poro policristalinas altamente regulares ocurren sólo para un pequeño rango de condiciones experimentales, mientras que una estructura de poro amorfo puede ser obtenida en un rango muy amplio de parámetros sin un cambio sustancial en morfología [15].

La forma alterna para obtener una estructura con dominios ordenados de poro más extensa (alrededor de milímetros) es que la superficie de aluminio cuente con un pre-texturizado en el estado inicial del "primer" anodizado, esta superficie se puede lograr de dos formas; la primera es mediante procesos de litografía estándar directamente sobre el aluminio, la segunda elaborando un molde maestro previamente texturizado mediante litografía con haz de electrones (EB) siendo este último mucho más barato que el primero. La característica más sobresaliente de este método es que la textura poco profunda de las concavidades predeterminadas puede dar inicio a los poros y guiar su crecimiento a lo largo del canal. Sin embargo si las condiciones de anodizado no satisfacen la relación entre el tamaño de celda y el voltaje de formación (de 2.5 nm por voltaje aplicado), el ordenamiento no puede mantenerse [31].

CAPA BARRERA

En 1932 Setoh y Miyata demostraron que las películas de óxido anódico poroso constan de dos capas, una capa porosa gruesa externa creciendo sobre una capa interna más delgada, densa y dieléctricamente compacta, que ha recibido el nombre de capa activa, capa barrera o capa dieléctrica. Esta capa es muy delgada, y su espesor depende de la composición del electrolito y de las condiciones de operación. Se ha establecido que esta capa barrera formada en el anodizado es de la misma naturaleza que la película de óxido natural formada en condiciones ambientales. En el anodizado la capa barrera es la primera que se forma y el espesor varía directamente con el voltaje de operación ⁽²⁾. Como el espesor depende del voltaje de anodizado entonces es usual expresarlo en términos del cociente de anodización que es el número de Ångstrom (Å) de óxido formado por voltaje aplicado; ÅV^{-1} ^[16].

Si la disolución ocurre en electrolitos formadores únicamente de capa barrera el espesor teórico máximo que alcanza la capa barrera es de 14 ÅV^{-1} . Más tarde se hicieron estudios para ver la evolución de la capa barrera en anodizados de ácido sulfúrico (15% H_2SO_4) a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$; se observa que el espesor incrementa rápidamente al principio hasta aproximadamente los $4\frac{1}{2}$ segundos, en este estado la acción solvente del electrolito excede la tasa de crecimiento, las fluctuaciones en el espesor cesan después de aproximadamente 25 segundos y el espesor no se afecta durante el resto del tiempo de anodizado, en tanto que la capa porosa siguió creciendo. Es decir, el espesor de la capa barrera permanece con un valor constante durante la formación de la película de óxido porosa ⁽²⁾,^[16]. Finalmente se ha reportado que el cociente de anodizado para soluciones de ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico se encuentra en el rango de 1.0 a 1.3 nm por volt aplicado ^[32]. Así las variables que afectan el cociente de anodizado son:

- Tipo de electrolito.
- Temperatura del electrolito. Incrementando la temperatura del baño se puede disminuir el espesor por unidad de volt de la capa barrera ligeramente debido a que aumenta la tasa de disolución del óxido.
- Densidad de corriente. La capa barrera conduce corriente solamente debido a su delgadez y defectos estructurales. La densidad de corriente tiene sólo un pequeño efecto en el cociente de anodización.
- Concentración del electrolito. Si la concentración del electrolito es baja la tasa de disolución también es baja y la capa barrera (en electrolitos formadores sólo de capa barrera) llega a un espesor máximo. Al aumentar la concentración en electrolitos formadores de películas porosas como por ejemplo el ácido sulfúrico, hay un descenso en el cociente de anodizado, alcanzando un mínimo para concentraciones entre 35 y 65% wt; pero a concentraciones muy altas el cambio en el espesor es casi insignificante por lo que se sugiere que otros factores influyen el espesor de la capa barrera. En otros electrolitos como el ácido crómico, oxálico o fosfórico, la influencia de la concentración es similar a la del ácido sulfúrico ⁽²⁾. La influencia de la concentración del electrolito sobre el cociente ÅV^{-1} proporciona evidencia adicional en cuanto a la importancia del electrolito en la formación del óxido poroso ^[16].

El establecimiento del espesor constante de la película porosa es sugerido por el proceso de migración de los cationes y/o los aniones que forman la capa de óxido tipo barrera entre las interfases óxido-electrolito y/o metal-óxido, y esta capa de óxido tipo barrera es cubierta por la capa porosa de una forma u otra, a una tasa igual a la tasa de formación de la capa barrera, de tal modo que el espesor de la capa barrera efectiva es constante [16].

Por otra parte es bien sabido que para la alúmina la distancia interporo D_{int} , es linealmente proporcional al potencial aplicado U , con una constante de proporcionalidad k de aproximadamente $k \approx 2.5 \text{ nm/V}$, matemáticamente $D_{int} = k U$; de donde se infiere que bajo condiciones óptimas $D_{int} \approx 2D_B$, donde D_B es el espesor de la capa barrera. Esta condición garantiza que ningún nuevo poro nucleará entre los poros existentes [28].

3.4 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS ALÚMINAS ANÓDICAS

COMPOSICIÓN QUÍMICA. INCLUSIÓN DE ESPECIES ANÓDICAS

Para un metal, en este caso el aluminio, la incorporación de los aniones del electrolito al efectuar el anodizado, está relacionada con el tipo de película que se produce sobre su superficie. Las películas de tipo barrera que muestran poco o nada de tendencia a producir estructuras porosas, incorporan muy poco de los aniones del electrolito en la estructura del óxido, en cambio las películas porosas lo hacen en un número mucho mayor [16].

La incorporación de aniones en las estructuras de óxido se asocia con; el tipo de electrolito así como con su pH; la temperatura de anodización; densidad de corriente y campo eléctrico. Se obtiene una mayor incorporación cuanto más baja es la temperatura y si el campo eléctrico es fuerte y la densidad de corriente es alta, también hay un aumento del contenido de aniones en la película [14,16]. Los niveles típicos de incorporación de aniones en películas anódicas producidas en ácido sulfúrico, fosfórico u oxálico son: 11.1% en sulfatos, 7.6% fosfatos y 2.4% en oxalatos, respectivamente [2].

Nagayama y Takahashi consideran que el material de la celda está formado por tres regiones en términos de la incorporación de aniones. La primera es en la región de la pared del poro (en la interfase óxido-electrolito) con una concentración de aniones relativamente alta (por ejemplo, 9% de oxalato en una película formada en ácido oxálico). Existe entonces una región intermedia con una incorporación más alta de aniones (12% de oxalato), y la región final en el extremo de la celda, donde los aniones están presentes en niveles relativamente bajos. Se encontró, comparando con otros estudios (de los otros electrolitos) que el intervalo de las regiones varió dependiendo del electrolito usado. La primera indicación directa de la variación de composición en la pared de la celda, y que ahora llamamos bandas de frontera de la celda, fue en un trabajo realizado por Thompson y colaboradores, en donde analizaron las películas formadas en los diferentes ácidos bajo un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), encontrando diferente textura en el material de la película (Ver figura 3.4.1 donde las áreas sólidas representan la alúmina pura y las áreas texturizadas indican las regiones contaminadas por los aniones).

Analizando desde un punto de vista químico, las películas formadas por ejemplo en ácido fosfórico muestran que la banda de frontera de celda es de alúmina relativamente pura, con una textura adyacente diferente que contiene una cantidad significativa de fósforo. Algo parecido se encuentra en el caso de películas formadas en ácido oxálico, sulfúrico y crómico, pero mostrando un grado de incremento de las bandas de frontera de celda, en cuyo caso el orden está dado como sigue: ácido crómico > ácido fosfórico > ácido oxálico > ácido sulfúrico [2], [33].

Se muestra también, haciendo un análisis de las propiedades ópticas macroscópicas, que las membranas formadas en ácido fosfórico son de color blanco mientras que las membranas formadas en ácido sulfúrico son más transparentes (y menos flexibles), aunque las formadas en ácido oxálico son las que presentan la mayor transparencia, estas diferencias resultan del modo en que se incorporan los aniones de cada electrolito dentro de la película de óxido durante el anodizado [34].

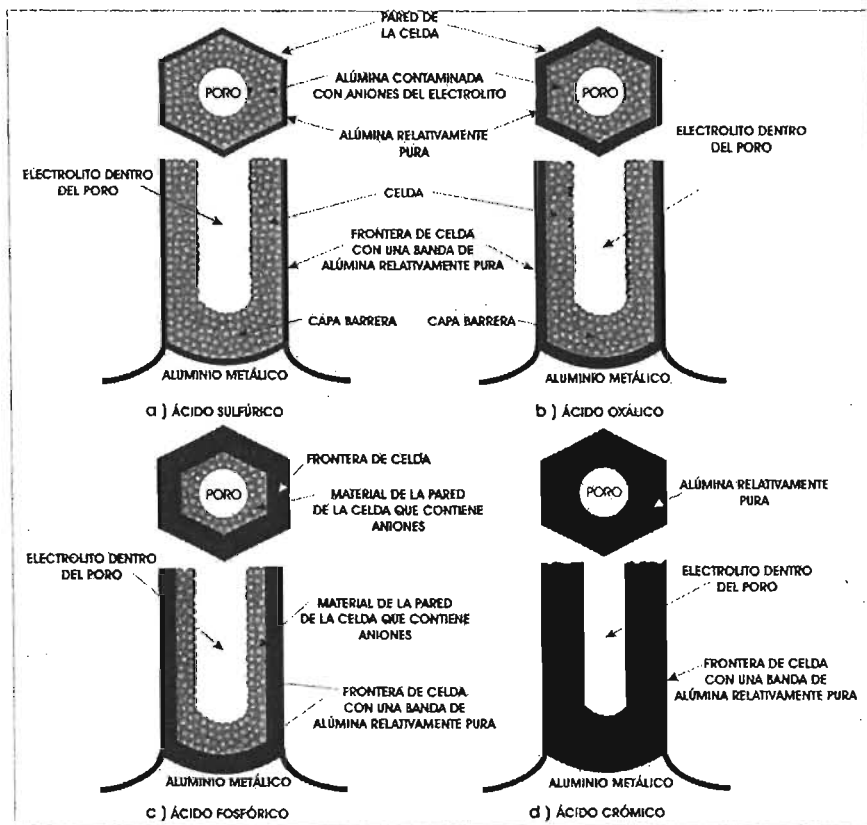


Figura 3.4.1. Vista aérea y de sección transversal de alúmina anódica porosa formada en los principales electrolitos; (a) ácido sulfúrico; (b) ácido oxálico; (c) ácido fosfórico; (d) ácido crómico [33].

Si se especula acerca del comportamiento de los aniones durante el proceso de anodizado, esto nos conduce a los siguientes puntos [14]:

- a. Inmediatamente después de iniciado el proceso de anodizado, se forma una película que contiene un número de microporos y una pequeña cantidad de aniones, por ejemplo, SO_4 (si el electrolito es ácido sulfúrico), entonces el número de poros disminuye. En este periodo, la densidad de corriente en la base del poro aumenta, así como la fuerza del campo eléctrico, de modo que el contenido de SO_4 (para seguir con el ejemplo) también incrementa. Cuando la densidad de corriente y el voltaje se encuentran en un estado constante, el contenido de SO_4 en la película también es constante.
- b. Bajo el campo eléctrico, los iones de HSO_4^- son empujados de la superficie de la capa barrera hacia dentro de ésta (es decir en dirección del gradiente de potencial eléctrico), donde son disociados en SO_4^{2-} por pérdida del H^+ , y entonces migran hacia afuera de la capa. Sin embargo la fuerza del campo eléctrico es más pequeña conforme aumenta la distancia hacia capas más profundas, los iones de SO_4^{2-} gradualmente permanecen inmóviles y se acumulan. Por lo tanto, el contenido de SO_4 de la película alcanza su valor máximo en la capa intermedia entre la base del poro y la interfase capa barrera-

metal. Cuando la capa barrera se convierte en porosa la distribución de los aniones a través de la capa barrera permanecen en la capa porosa a través de la pared de la celda. Los dos puntos anteriores también suceden con ácido oxálico, fosfórico y crómico.

Se tiene fuerte evidencia que la región interna relativamente pura del material de la celda es más compacta que la capa externa que se encuentra contaminada. Así como datos que sugieren que las películas anódicas porosas están compuestas de microcristales con regiones intercristalinas relativamente difusas que son permeadas por el agua molecular, iones OH y los respectivos aniones del ácido ^[35].

En general entonces se tiene que las AAP anodizadas en ácido oxálico presentan una subestructura con tres regiones que pueden ser claramente distinguidas: bandas de frontera de la celda; aniones del ácido contenidos en las paredes de la celda; y un poro central lleno de material con abundante agua retenida ^[17].

ESTRUCTURA. EVOLUCIÓN TÉRMICA

Las especies aniónicas incorporadas en las AAP, juegan un papel significativo en la evolución térmica. El análisis térmico muestra que existe un número notable de especies aniónicas, grupos hidroxilos y una cantidad considerable de átomos de oxígeno; además de mostrarnos que la transición cristalina (o cambio de fase) y la descomposición térmica de las especies aniónicas es un proceso ligado. Parece que esta presencia de los grupos aniónicos estabiliza la fase amorfa de la matriz de alúmina, en otras palabras la formación de alúminas en transición es obstaculizada por la presencia de grupos aniónicos, y sólo cuando una temperatura relativamente alta se alcanza comienza el cambio de fase [36].

Estudios efectuados con curvas de termogravimetría o TG y diferencial termogravimétrico o DTG de películas anodizadas en ácido oxálico y sulfúrico, mediante un proceso de pérdida de masa cuando se aumenta gradualmente la temperatura de la muestra, revelan lo siguiente:

1. Para todas las curvas de TG, la pérdida de masa entre la temperatura ambiente y los 400 °C, se atribuye a procesos de deshidratación debido tanto al agua absorbida como a la coordinada. La cantidad de masa perdida se asume que es debido a diferencias en el carácter hidrofílico de cada una de las muestras.
2. Entre los 400 y 850 °C existe una pérdida de masa continua, típica de una deshidroxilación.
3. Después de lo sucedido en el punto anterior, ocurren dos eventos de pérdida de masa alrededor de los 800-1100 °C (sulfatos) y 1150-1300 °C (oxalatos), los cuales son asociados con la descomposición térmica de las especies aniónicas presentes en las alúminas. La naturaleza de los productos de descomposición fue identificada como SO₂ para alúmina sulfúrica y CO₂ para alúmina oxálica. Llegando a una fórmula empírica, que muestra 27 especies aniónicas (29 sulfatos y 8 hidroxilos) por cada 100 unidades de alúmina, en el caso de alúminas anodizadas en ácido sulfúrico y 10 especies aniónicas (6 oxalatos y 4 hidroxilos) por cada 100 unidades de alúmina en el caso de oxálico. Esto concuerda con lo establecido anteriormente por Thompson.
4. Para muestras anodizadas en ácido fosfórico se observó que los grupos fosfatos no presentan una descomposición térmica.

Para confirmar la transición cristalina se realizan dos tipos de estudios; de difracción de rayos-X y examinando los picos exotérmicos de las curvas del DTA, el estudio sistemático de las fases que se presentan en cada muestra es efectuado sometiendo a cada una de ellas a diferentes temperaturas, las fases precisas formadas en cada muestra después del tratamiento térmico se muestran en el apéndice C. Se confirmó que las muestras originales eran amorfas y se cristalizan alrededor de los 900-1000 °C, formando fases de alúmina de transición, pero la fase estable de α -Al₂O₃ ocurre alrededor de los 1300 °C, tanto para las alúminas oxálicas como las sulfúricas. Finalmente para tener una información más completa acerca de la evolución de las especies aniónicas con la temperatura, se obtiene espectros infrarrojos de las películas de alúmina, mostrando que la coordinación de estas especies comienzan a cambiar antes de que tenga lugar la descomposición térmica; alrededor de los 400-500 °C, el modo de

coordinación de los sulfatos y oxalatos experimenta un cambio progresivo que finalmente resulta en una descomposición térmica y liberación de éstas especies cerca de los 900 °C, es decir el grado de coordinación de las especies aniónicas parece disminuir de forma continua como un paso previo a la descomposición térmica y liberación. En cambio esto no sucede con la alúmina fosfórica, la diferencia radica en la estabilidad térmica de los fosfatos, probablemente debido a su alta afinidad química de los fosfatos con el aluminio [36].

Otros estudios que se pueden llevar a cabo para obtener información de la composición de la película con suficiente sensibilidad son RBS, AES, XPS y XAS; mientras que la estructura de la alúmina amorfa es estudiada por XAS, con XANES y EXAFS [37], además de NMR esta última revela que las AAP amorfas están formadas por aluminio tetra y hexacoordinado (AlO_4 y AlO_6 unidades poliedrales), pero adicionalmente una fracción importante de aluminio pentacoordinado (AlO_5 poliedro) está presente también [38].

DISOLUCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ALÚMINA POROSA

La disolución de las AAP se lleva a cabo en múltiples ocasiones durante el proceso de elaboración de las películas; que enumeramos a continuación:

El primer ataque o disolución tiene lugar en la superficie de la pared del poro cuando el periodo de anodizado es prolongado (pero también depende de las condiciones del anodizado y principalmente del electrolito usado). Claramente la parte externa del poro es la que sufre un mayor ataque debido a que se encuentra en contacto directo con el electrolito, donde los aniones incorporados también tienen un efecto importante en la disolución. Ya que la matriz de intercristales se disuelve en microcristales que son removidos de la estructura, tenemos como resultado un aumento en las características del diámetro de poro y consecuentemente en la porosidad de la película (ver figura 3.4.2) ⁽²⁾.

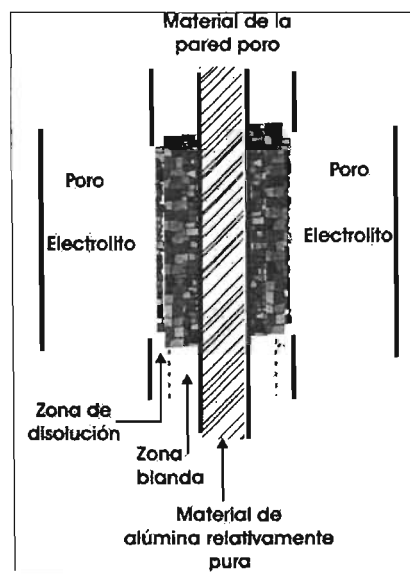


Figura 3.4.2. Ilustración esquemática del efecto de la disolución química en la estructura de la pared del poro y adyacente al material de la celda ⁽²⁾.

Una segunda disolución es necesaria, si se desea hacer el proceso de "segundo paso", se realiza después del primer anodizado, la capa de óxido formada es removida usando una mezcla de ácido fosfórico (6% wt) y ácido crómico (1.8% wt) a una temperatura constante de 60 °C, al menos el mismo tiempo que se efectuó el primer anodizado.

La tercera disolución de la matriz de óxido, se lleva a cabo después del segundo anodizado cuando se desea eliminar o adelgazar la capa barrera; esto es después de remover el sustrato de aluminio restante; la alúmina se flota sobre una solución de 0.2M de KOH [38] en etilenglicol o 1M de NaOH, si lo único que se desea es abrir la capa barrera, pero si además de abrir (o adelgazar) la capa barrera se desea ensanchar los poros, entonces la AAP se sumerge en una solución de ácido fosfórico a diferentes temperaturas, tiempos y concentraciones dependiendo del efecto deseado. De igual forma la disolución se puede hacer en ácido oxálico, sulfúrico o crómico.

3.5 CRECIMIENTO DE ESTRUCTURAS 1D EN PELÍCULAS DE ALÚMINA ANÓDICA

El desarrollo reciente de la capacidad para sintetizar materiales a partir de precursores atómicos bajo condiciones controladas en una escala de tamaño nanométrico (inferior a 100 nm), tiene el potencial de revolucionar la ciencia de materiales y la ingeniería. Tales materiales nanoestructurados pueden ahora ser sintetizados modulando una (capas 2D de espesor nanométrico), dos (nanoalambres o nanotubos) o tres (clusters o dots) de sus dimensiones, cada una con ventajas particulares. Al sintetizar estos materiales nanoestructurados uno pretende o desea controlar una variedad de aspectos microscópicos del ensamble. *Primero* y probablemente el más importante es el tamaño y la distribución de tamaño, que es inferior a los 100 nm, ya que en este rango de tamaño diversas propiedades comienzan a cambiar perceptiblemente debido al efecto que se produce por el tamaño; así una propiedad puede ser alterada cuando la entidad o mecanismo (o una combinación de ellos) responsable de esta propiedad es confinada dentro de un espacio más pequeño que la longitud crítica asociada a esta entidad o mecanismo. *Segundo*, la composición de las fases constituyentes en un material nanoestructurado es de crucial importancia, esto puede significar simplemente el mantener la pureza de la fase durante la síntesis en una sola fase del material nanoestructurado, ya sea un óxido o un metal, o controlar el valor de los niveles de impurezas, la estequiometría, el gradiente del soluto, la mezcla de la fase, o una combinación de éstas en un material nanoestructurado más complejo. El *Tercer* aspecto que se desea controlar en la síntesis es la naturaleza de la interfase creada entre las fases constituyentes y, por lo tanto, la naturaleza de la interacción a través de la interfase. Estas interfaces pueden, ser las fronteras de grano entre fases iguales con diferentes orientaciones, interfaces heterofases, o superficies libres; la relevancia de este punto se explica al considerar que el número de interfaces presentes en materiales nanoestructurados es grande comparada con materiales convencionales ⁽³⁾.

La interacción entre estas tres características (tamaño, composición e interfaces) determina las propiedades de los materiales nanoestructurados; en algunos casos una o más de estas características pueden dominar. Así si uno desea construir materiales nanoestructurados bajo condiciones controladas, se deben tomar en cuenta las propiedades de interés. El grado de control disponible depende del método de síntesis usado para crear el material nanoestructurado ⁽³⁾.

En especial se ha observado desde hace algunos años que se ha extendido el interés hacia la fabricación de nanomateriales, involucrando materiales metálicos, no metálicos como semiconductores, nanoalambres multicapa magnéticos, polímeros, cristales, nanotubos; teniendo estos dispositivos un alto potencial e interesantes aplicaciones en áreas como: dispositivos microelectrónicos, ópticos y mecánicos, electroquímica, separación química de gases, puntos cuánticos (1D), fabricación de alambres, generación de microondas de alto poder, tecnología en computo ultrarápida, imitadores de sistemas biológicos, biosensores, sistemas liberadores de fármacos (involucrando micro-encapsulación), polímeros conductores, microestructuras metálicas transparentes, investigación en magnetoresistencia gigante o GMR, por mencionar algunos. Existe entonces una amplia gama de métodos de síntesis para la elaboración de estos materiales nanoestructurados, que mencionaremos más adelante ^[9].

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS Y NANOALAMBRES

Existen diversas técnicas para fabricar nanoestructuras, las principales son; VLS o vapor-líquido-sólido, depósito por vapor químico o CVD, epitaxia metalorgánica en fase vapor o MOVPE, grabado selectivo de capas de paredes cuánticas a través de materiales máscara por un haz de iones reactivo o RIM, inyección de un haz de iones enfocados por grabado iónico reactivo o RIE^[8], litografía con haz electrónico o EBL, litografía por barrido de punta o STM-tip, epitaxia de haz molecular o MBE^[39], rompimiento mecánicamente controlable o MCB^[40], síntesis por plantilla, replicación galvánica o electrodeposición, depósito por reducción química^[8], obteniéndose con estas técnicas tubos o alambres compuestos de polímeros, metales, semiconductores, óxidos metálicos, carbón y composites^[41].

A continuación se proporcionará una breve descripción de algunos de los métodos mencionados arriba, centrándose principalmente en el método de plantilla que es el que compete a este trabajo.

1. En el caso del rompimiento mecánicamente controlable o MCB (por sus siglas en inglés "Mechanically Controllable Break") un alambre metálico se pega sobre un sustrato flexible y es fracturado posteriormente mediante el curvado del sustrato^[40].
2. En el STM-tip o litografía por barrido de punta, aquí la punta es conducida primero sobre una muestra metálica, esta punta presiona y suelda sobre la superficie aplicando un pulso de voltaje entre la punta y la muestra de 6 V alrededor de 10 μ s, entonces se separa la punta de la superficie; mientras que la punta se va alejando el nanocontacto se convierte en nanoalambre, con una disminución de la sección transversal conforme la separación va incrementando. Esta técnica es usada comúnmente para obtener nanocontactos^[40].
3. Existe una gran flexibilidad para producir nanotubos o nanoalambres de carbono mediante catálisis de depósito por vapor químico o CVD (del inglés Chemical Vapor Deposition), este método requiere nanopartículas catalizadoras, usualmente Fe, Co o Ni, un material a base de carbono, por ejemplo hidrocarburos o CO, y temperatura. El diámetro del tubo o alambre obtenido a menudo está relacionado con las dimensiones físicas del metal catalizador. La capacidad peculiar de estos metales de transición para promover a la forma grafitica del carbono, se piensa que está relacionada con una combinación de factores, que incluyen, actividad catalítica por la descomposición de compuestos del carbono volátil, la formación de carburos metaestables y la difusión del carbono a través de las partículas metálicas, ver figura 3.6.1. Esta técnica es muy diferente a los otros dos métodos usados para la producción de los nanotubos, llamadas descarga de arco y ablación láser. Mucho del trabajo fundamental sobre las propiedades de los nanotubos a principios de los 90's fue hecho con nanotubos producidos por descarga de arco y ablación láser debido a su superioridad en rectitud y cristalinidad gracias a que el depósito se hace a temperaturas muy altas (>3000 K), posteriormente se dieron cuenta que con la técnica de CVD lograban fabricar nanoalambres y nanotubos con los requerimientos necesarios para su producción en masa; pero la principal ventaja es que los nanotubos o nanoalambres pueden ser usados directamente sin purificación adicional a menos que la partícula catalizadora requiera ser quitada^[42].

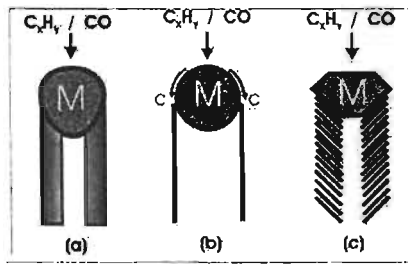


Figura 3.6.1. El crecimiento de los nanotubos de carbono y nanofibras involucran la descomposición catalítica de un carbono (hidrocarburo o CO), difusión del carbono, y precipitación como un filamento. En (a) la difusión del carbono es a través del metal catalítico en bulto "M" como propone el modelo de Baker. En (b) la difusión del carbono sobre la superficie del material catalítico y forma una estructura tubular en forma de circunferencia como propone el modelo de Oberlin. En (c) capas de grafito son precipitadas mediante una partícula catalítica facetada para formar una nanofibra como propone el modelo de Rodríguez y Terrones [42].

- El depósito de material empleando estenciles de escala nanométrica tiene como resultado la obtención de nanoalambres con un control preciso del diámetro inferior a los 10 nm. Para la fabricación de los alambres mediante esta técnica, se realiza un depósito de cuatro capas de distinto material mediante MBE (del inglés Molecular Beam Epitaxy) después se hace un grabado selectivo de la tercera capa dispuesta (que debe tener el espesor deseado d para el nanoalambre, del orden de nanómetros) creando el estencil o molde patrón que servirá para el depósito del material deseado. Se cubre la superficie del depósito en la dirección perpendicular de crecimiento (011) con un polímero resistente y mediante litografía de haz de electrones o EBL (del inglés "Electron Beam Lithography") se define una ventana a la altura de la tercera capa y continua un ataque selectivo sólo en esta capa, produciendo una especie de canal en donde se depositará el material para formar el alambre con evaporación o con un magnetón de erosión catódica (sputtering). En esta etapa se retira el polímero usado para hacer el ataque y se expone la muestra a un grabado iónico reactivo o RIE; es decir, erosión por iones, con cierto ángulo de inclinación para proteger el depósito del metal hecho en la ranura. Teniéndose el nanoalambre del espesor y longitud definidas inicialmente. Todo este proceso se puede apreciar mejor en el esquema de la figura 3.6.2 [39].

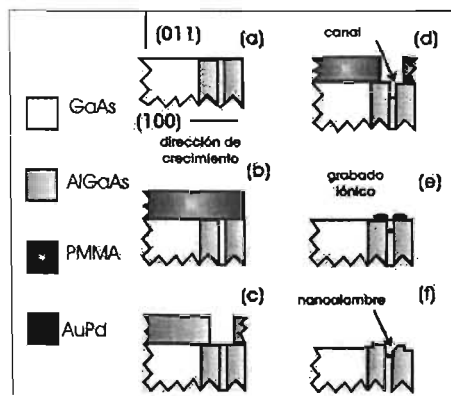


Figura 3.6.2. Representación esquemática del proceso de fabricación del alambre, muestra la sección transversal de una muestra. Los pasos individuales son descritos en el párrafo anterior [39].

5. Debido a que en el presente trabajo el depósito del material se hace usando el método de síntesis por plantilla entonces enfocaré la atención en este método. El desarrollo de la técnica de síntesis de plantillas para preparar micro y nanomateriales tiene su historia. Bean (1969) fue el primero en demostrar el arte de llenado de poros de una membrana con plata, seguido por Possin (1970), quién usó la técnica de electrodeposición en la fabricación de alambres delgados tan pequeños como los 400 Å, usando una mica como plantilla con los poros grabados químicamente. Williams y Giordano (1984) redujeron el tamaño a 80 Å después de efectuar algunos refinamientos de la técnica. Penner y Martin (1987) reportaron la preparación y caracterización electroquímica de ensambles de ultramicroelectrodos con radios tan pequeños como 1000 Å. Entre 1991 y 1993 Chakarvarti y Vetter reportaron la fabricación de microestructuras de elementos metálicos (cilindros sólidos y tubos huecos) y heteroestructuras metal-semiconductor usando la misma técnica [8]. En ésta técnica, el material deseado (entre los que se encuentran; metales, óxidos metálicos, semiconductores, geles, polímeros, materiales orgánicos, etc.), es depositado dentro de los poros de la plantilla, formando nanoalambres cuyas características particulares se deben a la matriz que hospeda al material (se obtiene una réplica de la densidad, diámetro y longitud de sus poros). Los métodos más comúnmente usados para la síntesis son: depósito por reducción química, proceso de electrochapeado, síntesis electroquímica, polimerización *in situ*, método de sol-gel, deposición por vapor químico o CVD [41], entre otros. Y las plantillas usadas generalmente son *alúmina anódica porosa* (AAP) y *membranas poliméricas* (NTFs).

ESTRUCTURAS METÁLICAS

Tecnológicamente la investigación de estructuras metálicas 1D, radica principalmente en el estudio de los efectos cuánticos, que son los que determinan las propiedades de los dispositivos a ensamblar, estos efectos se deben a que poseen dimensiones extremadamente pequeñas. Por otra parte los metales nanoestructurados con dimensiones inferiores a los 10 nm, serán potencialmente relevantes dentro de 20 años, ya que permiten el estudio de conductores desordenados en longitudes de escala inexploradas, además reducciones adicionales del tamaño del alambre también permitirá entre otras cosas investigaciones sobre transporte de ruido más sensibles.

Científicamente, la aproximación de los nanoalambres metálicos a escalas moleculares, permitirá examinar teorías mesoscópicas dentro de éste nuevo régimen [39]. La metodología de la síntesis por plantilla de metales está basada en los primeros trabajos de Bean (1969), Possin (1970), Spohr (1982), Williams and Giordano (1984), Penner y Martin (1987), quienes produjeron nanoalambres metálicos a través de la replicación galvánica. El tratamiento del proceso galvánico es de hecho complicado y obtener las condiciones de un depósito óptimo puede ser logrado a través de la experiencia personal mediante la repetición sistemática o ensayos. El tiempo y las condiciones de la solución, temperatura, pH, concentración, tasa de agitación, pureza del solvente así como el soluto del electrolito, la cantidad de aditivos, la distribución desigual de corriente, el incremento de la resistividad específica del electrolito, todos estos factores y posiblemente algunos más afectan la calidad del depósito [40]. La metodología de formación de nanoalambres mediante depósito electroquímico por AC o DC se explicará ampliamente en la siguiente sección. Al mismo tiempo, otro de los métodos frecuentemente utilizados, es el depósito por reducción química, donde se aplica un ancla molecular o catalizador en las paredes de los poros de modo que facilita el crecimiento de los tubos después de un breve tiempo de depósito. Si el tiempo de depósito se prolonga, entonces se formarán cilindros sólidos, quienes llenarán por completo el poro, en donde su longitud está dada por el espesor de la plantilla. Contrario a este método se tiene que en el método electroquímico uno posee el control sobre la longitud de la fibra metálica, siendo una de sus principales ventajas [41]. Dos ventajas más que podemos señalar de esta técnica son; primero, en comparación con las demás técnicas de fabricación, es la que muestra un costo relativamente más bajo, y segundo, la obtención rápida de arreglos con una alta relación de aspecto [42].

Sin embargo encontramos por lo menos dos desventajas; la primera, es que arreglos de nanoalambres resultado del proceso de electrodeposición, exhiben un fenómeno llamado "skyscraper" asociado con el control y la falta de uniformidad a través de su longitud, la segunda, es que en soluciones acuosas el número de elementos a depositar está relativamente restringido [44]. Entre los elementos metálicos encontrados en la literatura y sus diversas aleaciones se encuentran litio, níquel, bismuto, cobalto, aluminio, oro, cobre, zinc, hierro, plata, entre otros.

3.6 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

En el método de síntesis a través de replicación galvánica o electrodeposición existen dos formas de llevarse a cabo, por corriente directa (CD) o corriente alterna (AC), el uso de alguno de los dos depende de la facilidad de depósito por las características principalmente de la capa barrera (CB).

Anteriormente hemos visto, que de manera simplificada se pueden diferenciar dos porciones de las plantillas de alúmina anódica porosa sobre el sustrato de aluminio: la capa porosa (CP) y la capa barrera (CB). El espesor de esta última cobra mayor importancia en el momento en que se hace el depósito del material a estudiar; si la capa es muy delgada (esto se logra sumergiendo la plantilla en ácido fosfórico) entonces se puede hacer el depósito por CA; este hecho se ha registrado que sucede principalmente en películas anodizadas en ácido sulfúrico, debido a que presentan un diámetro de poro pequeño comparado con las anodizadas en ácido oxálico o fosfórico, permitiendo que el tiempo de ensanchamiento sea mayor y por tanto la capa pueda adelgazarse lo suficiente como para actuar como rectificadora; pero si se desea hacer el depósito en ácido oxálico la situación se complica ya que espesor de la capa barrera no puede ser adelgazado lo suficiente como para que actúe como rectificador, por tanto hay que separar la plantilla de AAP del sustrato de aluminio, hecho esto, se sumerge en ácido fosfórico a un tiempo, temperatura y concentración del electrolito para que la capa barrera se disuelva, conservando una plantilla abierta por ambos lados; hay que procurar que la plantilla no sea muy delgada para evitar su rompimiento en los subsecuentes procesos. Hay que notar que la disolución de la capa barrera no sólo se puede lograr con el ensanchamiento de los poros, otra forma es flotando la plantilla en alguna solución que ataque selectivamente esta parte de la plantilla sin afectar los poros ni la superficie opuesta. Con la plantilla abierta por los dos extremos de los poros se deposita una capa conductora sobre una de las caras de la membrana, que será usada como cátodo para el electrodeposición.

En general la celda electroquímica donde se hace el depósito puede ser una elaborada en casa o usar un potencióstato. En esta celda la matriz de AAP servirá como cátodo, el contra-electrodo será de platino o grafito, la solución llevará iones del material a depositar así como un precursor para mejorar el depósito del material. La celda fabricada en el laboratorio se muestra en figura 3.6.1. Lo único que cambia en la configuración del depósito por AC o DC es la fuente de poder usada y los parámetros de depósito.

Se supone que el depósito comienza en la base del poro debido a que es en este lugar donde existe menor impedancia entre los electrodos.

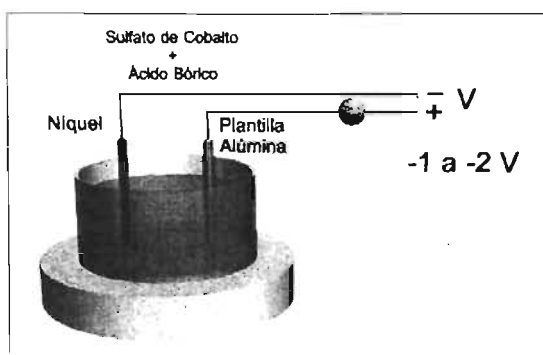


Figura 3.6.1. Diseño experimental para el depósito electroquímico del material dentro de la plantilla de alúmina anódica porosa (AAP).

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para obtener un ensamble ordenado de estructuras 1D dentro de los poros de la matriz de alúmina, establecemos un proceso con dos etapas principales: la *elaboración de la plantilla de alúmina* y el *electrodepósito del material deseado para la manufactura de los nanocables*.

Puesto que la metodología experimental es una extensión de la metodología general y basándonos en la estructura elaborada para esta última parte, describiremos los pasos necesarios para la elaboración de las AAP y el depósito de las estructuras 1D dentro de ellas, como sigue:

A. PREPARACIÓN INICIAL

En este trabajo se usaron hojas de aluminio de alta pureza (99.999%) marca Aldrich, con dimensiones 10 x 10 cm, y espesores 0.13, 0.25 y 0.5 mm. Al cortar las placas de las dimensiones deseadas, sufren pequeñas deformaciones que se eliminan colocándolas en una prensa mecánica ayudándolas a regresar a su forma original.

B. TRATAMIENTO TÉRMICO

Las muestras ya cortadas son recocidas en una mufla, el recocido usado es el liberador de estrés o tensión, cuyo propósito es únicamente reducir los efectos de la tensión de la muestra debidos a la etapa de deformación mecánica, una temperatura alrededor de los 340 °C es suficiente; pero se ha decidido hacer el recocido mediante un calentamiento de la mufla a 480 °C (más los 20 °C iniciales debidos a la temperatura ambiente, da un total de 500 °C) durante 3 hrs. Finalmente se dejan enfriar lentamente las muestras hasta que alcancen la temperatura ambiente.

C. PULIDO MECÁNICO

Después del recocido las placas de aluminio son pulidas mecánicamente usando un sistema Leco Vari / Pol VP – 50, Leco Co., con lo cual se logra disminuir la rugosidad natural de las placas de aluminio. La superficie plana se requiere para la obtención de la plantilla de alúmina de alta calidad. Para lograr esto es necesario colocar una o varias placas (dependiendo del tamaño) en el soporte (de material ligero para permitir su fácil manejo) sobre un diurex de doble cara. Ver figura 4.1.



Figura 4.1. Colocación de las placas de aluminio sobre el portamuestras.

Ya colocada la placa sobre el soporte, se lija la muestra, primero con una lija calibre 1000 y después con otra de calibre 1500 (grano más fino), cuidando de no desgastar (adelgazar) demasiado las muestras. Primero se lija en un sentido con la de calibre 1000 y en sentido perpendicular a este primer lijado con la de calibre 1500, hasta que no se detecte huella del primer lijado, esto es para emparejar la superficie y quitar surcos no deseados debidos a la deformación mecánica por prensado. Ahora para finalizar el pulido se usan polvos de pulido de alúmina en el siguiente orden: 5 μm , 1 μm y 0.3 μm ; todos de Leco Co., con el siguiente procedimiento: Los discos de la pulidora con los paños adecuados para el tamaño de polvo a utilizar, se humedecen con el polvo encima teniendo cuidado de obtener una mezcla de consistencia pastosa, se hace revolucionar el plato, procurando mantener estable la muestra sobre el disco (esto se hace para cada tamaño de grano). Cuando se obtiene una superficie a espejo (que será con el polvo de menor tamaño de grano), entonces se lava la muestra con ultrasonido y agua destilada por algunos minutos. Se seca y se despega del soporte introduciéndolas a la mufla algunas horas para reblandecer el diurex. Por último para desprender los residuos de diurex se sumerge en acetona y en una cuba ultrasónica, se lava y se seca. El proceso puede ser en una o ambas caras de la muestra, dependiendo del estudio. Ver figura 4.2.



Figura 4.2. Muestras de aluminio colocadas sobre el portamuestras, éstas se pulen con polvos de diferentes tamaños, para lograr una superficie casi a espejo.

D. LIMPIEZA

La limpieza apropiada del aluminio antes del anodizado es uno de los pasos más importantes en el proceso de terminado. La limpieza incluye desgrasado en acetona, inmersión en hidróxido de sodio (en 0.24M de NaOH) a 80 °C por 2 min. y posteriormente neutralización en ácido nítrico (HNO₃ al 36%) a temperatura ambiente por 20 segundos. Finalmente son enjuagadas con agua tri-distilada y secadas con aire.

E. PULIDO ELECTROQUÍMICO

El pulido electroquímico es usado para obtener una superficie muy plana, con una rugosidad de nanómetros, en éste trabajo se usó una mezcla de ácido perclórico y alcohol etílico (CH₃CH₂OH:HClO₄) en una proporción de 5:1 v/v, a temperatura de 10 °C, con un voltaje de 18 V, a diferentes tiempos (dependiendo del tamaño de la muestra y las rugosidades evidentes de la superficie). Sabemos entonces que el terminado a espejo depende del tamaño de la muestra y de la temperatura del baño. Finalmente se lava bien la muestra con agua tri-distilada y se seca en la mufla o con aire caliente. Ver la figura 4.3.

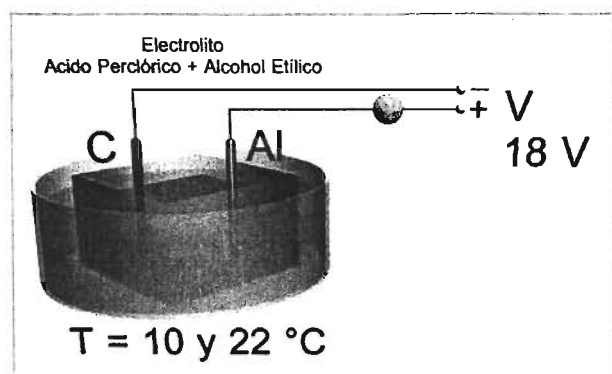


Figura 4.3. Se muestra la celda con contra-electrodo de grafito (o níquel), conectada a una fuente de corriente directa, con el polo positivo conectado a la muestra de aluminio, a una $T = 10$ y 22 °C, $V = 18$ V, a diferentes tiempos en donde $t(A,T)$ [con $A =$ área de la muestra en cm^2 y $T =$ temperatura del baño en °C].

F. ANODIZADO

Los siguientes factores son controlados estrictamente para lograr resultados consistentes en la elaboración de las AAP

- Densidad de corriente (aproximadamente 8 mA/cm^2),
- Voltaje aplicado (40 volts),
- Concentración del electrolito (0.3 molar),
- Temperatura del electrolito (10 °C),
- Tipo de electrolito (ácido oxálico).

Las muestras son anodizadas con un proceso llamado de "primer" y "segundo" paso. Durante el proceso de "primer" paso la nucleación de los poros en la superficie se encuentra en posiciones casi aleatorias, y como resultado el ordenamiento de los poros también es aleatorio [22]. En este primer anodizado los poros al ir creciendo en profundidad, tienden a ordenarse formando un arreglo hexagonal por un proceso de auto-organización. Subsecuentemente la capa de óxido es removida químicamente con una mezcla de ácido fosfórico (6 wt %) y ácido crómico (1.8 wt %) a 60 °C por un tiempo por lo menos igual a el del primer anodizado. Como resultado de ello, quedan marcados patrones periódicos cóncavos en el sustrato de aluminio que actúa como máscara auto-ensamblada para el "segundo" paso de anodizado [22].

Teniendo la superficie de aluminio pre-texturizada se lleva la muestra a un segundo anodizado, con las mismas condiciones en que se efectuó el "primer" paso sirviendo estos sitios ahora como los puntos de nucleación de los poros. Obteniéndose un arreglo más ordenado de los poros que en "primer" paso. Así se propuso el proceso de "segundo" paso para la fabricación de una membrana enteramente simétrica con poros rectos a través de la muestra [23]. La celda electroquímica usada se muestra en la figura 4.4.

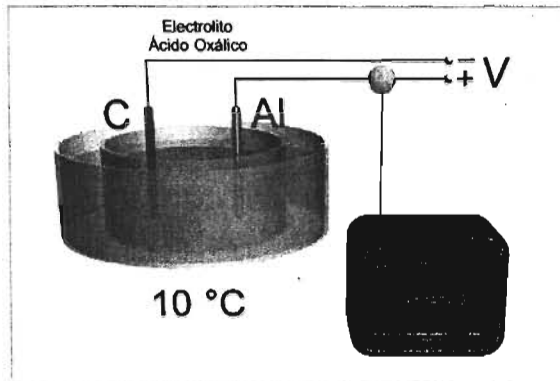


Figura 4.4. Celda electroquímica usada para el anodizado del aluminio en ácido oxálico, en un baño de 10 °C, a 40 V en una fuente de corriente directa.

G. POST-TRATAMIENTO

Dependiendo del uso que se le vaya a dar a la plantilla de AAP se pueden: a.- Ensanchar los poros; o b.- Desprender completa o parcialmente las plantillas de AAP del sustrato de aluminio (método de ventana). La opción a.- se utiliza sólo si se desea limpiar la muestra y/o ajustar la proporción del diámetro de poro, la distancia interporo y en cierto rango la capa barrera, especialmente en membranas muy delgadas. Entonces sin desprender la capa de aluminio se sumergen las muestras en una solución acuosa de ácido fosfórico al 5 wt % (pudiendo variar la concentración hasta 1M) en un rango de temperaturas de los 20 a los 40 °C y con el tiempo necesario para llevar a cabo el efecto deseado (en este punto se puede llevar a cabo el depósito por corriente alterna). Si por el contrario, se desea usar la plantilla como una ventana filtro (con o sin capa barrera, junto con una limpieza y ensanchamiento de poro) seguimos el siguiente procedimiento. Primero. Se coloca la plantilla sobre un soporte (como se muestra en la figura 4.5, el soporte es fabricado en el laboratorio), teniendo cuidado de colocar bien el empaque para evitar que la sosa ataque la alúmina del lado que se desea conservar.

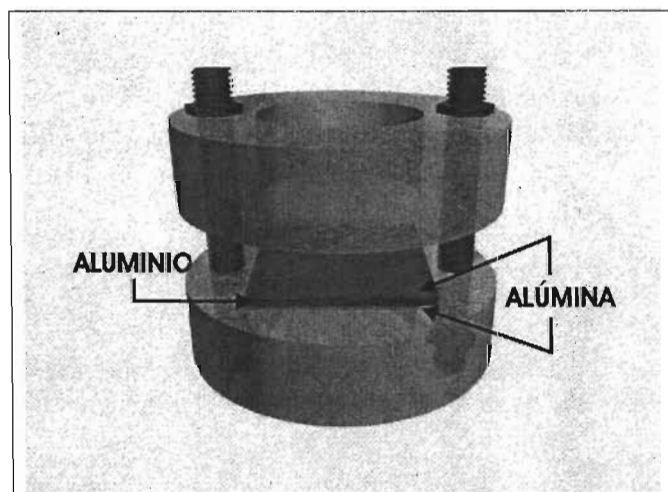


Figura 4.5. Esquema de la celda utilizada para el proceso de liberación de la alúmina del sustrato de aluminio.

Segundo. Colocar aproximadamente 10 gotas de disolución de 0.26M de NaOH sobre el lado que se desea remover la alúmina, cambiar dos veces la solución (debido a que se satura), lavar con agua destilada y secar con aire. **Tercero.** En una celda con contra-electrodo de níquel y electrolito el ácido clorhídrico (HCl) al 20%, se coloca la muestra en el polo positivo (se cierra el circuito) y se aumenta progresivamente el voltaje (cuidando de no saturar la densidad de corriente), se deja el tiempo necesario hasta observar que el aluminio expuesto (por la disolución de la alúmina) se disuelva o alternativamente hasta observar que la corriente cae a cero (se abre el circuito) por las propiedades aislantes de la alúmina. Se lava con agua destilada y se seca. **Cuarto.** Ya que sobre la alúmina quedan residuos de aluminio, se sumerge la muestra en CuCl_2 (cloruro de cobre), para limpiar totalmente la muestra y sólo se tenga alúmina. Ver figura 4.6.

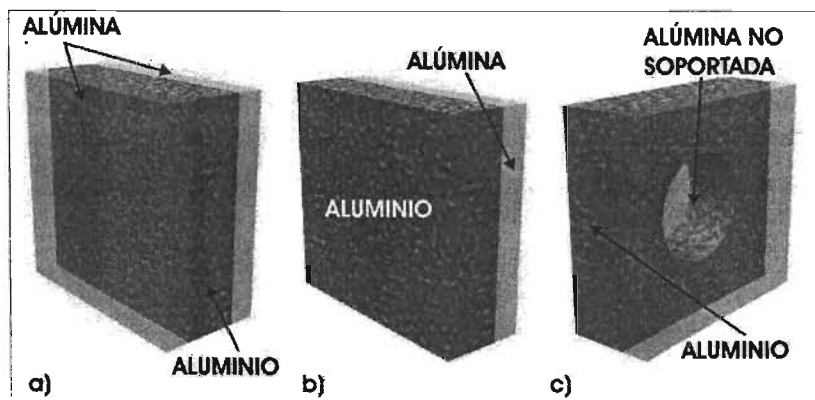


Figura 4.6. Proceso para tener una alúmina no soportada por aluminio. a) aluminio anodizado; b) disolución de la alúmina en una de las caras; c) disolución del aluminio para dejar la alúmina no soportada.

Quinto. Aquí la muestra tiene por la parte superior la capa porosa y por la parte inferior la capa barrera, si conviene para el estudio a realizar deshacer la capa barrera, entonces se somete a la alúmina a un proceso de ensanchamiento de poro que a su vez perfora la capa barrera, permitiendo que el poro atraviese toda la plantilla y así tener la plantilla abierta. **Sexto.** Se introduce la muestra en una cuba ultrasónica por 10 minutos en agua destilada. **Séptimo.** Debido a que para hacer el depósito de nanoalambres por corriente directa, necesitamos que una de las caras de la muestra de alúmina sea conductora, entonces se hace un depósito de un material conductor ya sea cobre, oro, plata o incluso aluminio; este depósito puede ser por erosión catódica (sputtering) o por evaporación en una cámara de vacío. Llevando la muestra hasta este punto, es entonces cuando estará lista para el depósito de los nanoalambres por corriente directa.

H. DEPÓSITO DE MATERIAL EN LAS PLANTILLAS DE AAP

El depósito electroquímico por DC se logra simplemente cubriendo una cara de la membrana con una película del metal y usando esta película como el cátodo de la celda hecha en el laboratorio, éste método ha sido usado para preparar alambres o fibrillas de cobre, platino, oro, plata, níquel, cobalto, etc. La longitud de estos alambres pueden ser controlados variando la cantidad del metal depositado, controlando así la relación de aspecto, siendo importante por el cambio de propiedades que dependen de este factor. Una vez teniendo el depósito y deshaciendo unos cuantos nanómetros de la CP y la CB de la alúmina, quedarán al descubierto los alambres; para ser analizados por SEM.

En cada uno de los pasos descritos anteriormente cuando es conveniente se observa la muestra con la herramienta más conveniente, es decir, AFM, SEM y TEM según sea el caso; o se le analiza con espectroscopia UV-visible.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El tema de esta tesis surge como una continuación de trabajos previos efectuados en el laboratorio, en donde la manufactura de los nanoalambres metálicos se hacía por electrodeposición con corriente alterna (AC) en una plantilla sintetizada con ácido sulfúrico. En este tipo de muestras la capa barrera era lo suficientemente delgada (con un ensanchamiento previo) para que actuase como rectificadora, lo que hacía posible la síntesis de los alambres. Al tratar de hacer el mismo procedimiento para las alúminas en ácido oxálico (e inclusive fosfórico) el depósito del material dentro de las AAP, para la fabricación de los nanoalambres no se logró, pues el grosor de la capa barrera de estas muestras dificulta notablemente el proceso, entonces se decide usar el método de corriente directa (DC). En general lo que se desea, es encontrar la mejor ruta de síntesis que permita una elaboración de nanoalambres de diversos tipos, para lo que se fijó como primer objetivo el depósito de nanoalambres de cobalto que generalmente requieren un mayor control de las condiciones experimentales al ser elaborados.

Así para llegar a la obtención exitosa de los alambres fue necesario elaborar un plan de trabajo que contuviese las siguientes etapas:

- Elaboración de las plantillas de alúmina anódica porosa (AAP) en ácido oxálico.
- Caracterización de las AAP.
 - a. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
 - b. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
 - c. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
 - d. Espectroscopía UV-vís.
- Disolución de la capa barrera (CB).
- Depósito por evaporación de la capa conductora sobre las AAP.
- Síntesis de nanoalambres metálicos por DC.
- Caracterización de los nanoalambres de Cobalto.
 - a. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

ELABORACION DE LAS PLANTILLAS DE ALUMINA ANODICA POROSA.

El interés que surge por la adecuada elaboración y caracterización de las plantillas, se debe a que ellas determinan propiedades como el orden, diámetro y longitud de los nanoalambres, además de la separación que hay entre ellos. Estas características son significativas puesto que determinan las propiedades eléctricas, magnéticas, químicas, físicas, entre otras.

Una parte importante en la elaboración de las plantillas de alúmina anódica porosa o AAP es el análisis de la evolución superficial del sustrato de aluminio sobre el que se pretende crecer la película de AAP. Las etapas previas al primer anodizado se llevan a cabo para determinar, en general, las condiciones en las que se encuentra la superficie de las hojas de aluminio. Así las micrografías obtenidas por AFM en cada parte del proceso se utilizan para hacer un análisis de la rugosidad del área superficial. En los siguientes apartados se muestra la evolución superficial usando una muestra específica de la cual se deriva todo su estudio.

Etapa 1. El dato inicial que se toma como parámetro de comparación es la rugosidad de una micrografía de la superficie del aluminio (con pureza del 99.999%) sin haberle realizado un tratamiento previo (ver figura 5.1). La rugosidad RMS es de 489 Å. La altura pico-valle es de 0.476 μm .

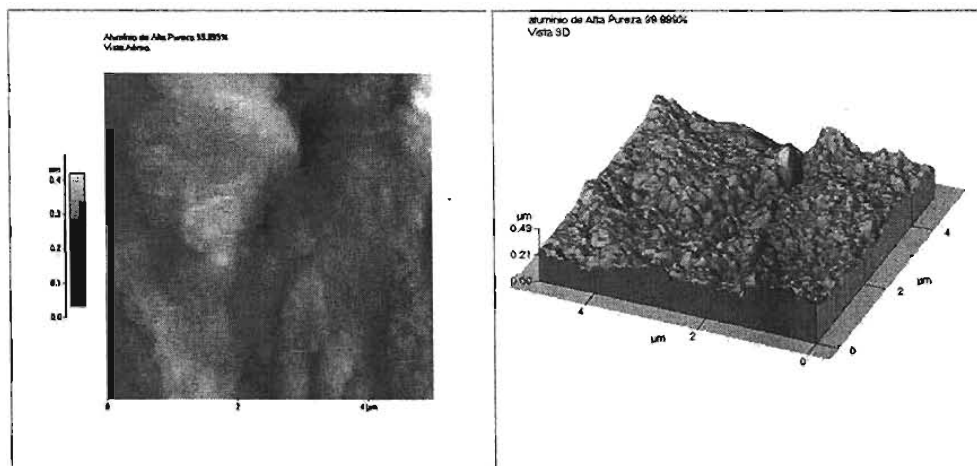


Figura 5.1. Micrografías de AFM de la superficie del aluminio de alta pureza, que es usado como ánodo para el crecimiento de alúmina anódica porosa o AAP. a) vista aérea de una muestra de 25 μm^2 de área plana. b) Imagen 3D de la micrografía a) con una magnificación en z de 37.06.

Etapa 2. Ahora la hoja de aluminio se corta del tamaño deseado se pasa por una prensa donde se le aplican 1000 Pa., para eliminar la deformación mecánica sufrida en el proceso de corte de la placa, se introduce en una mufla a 500°C durante 3 hrs. para liberar tensión; la figura 5.2 muestra una micrografía tomada a la muestra anterior pero ya tratada térmicamente, la rugosidad RMS en esta etapa es de 425 Å. La altura pico-valle es de 0.323 μm .

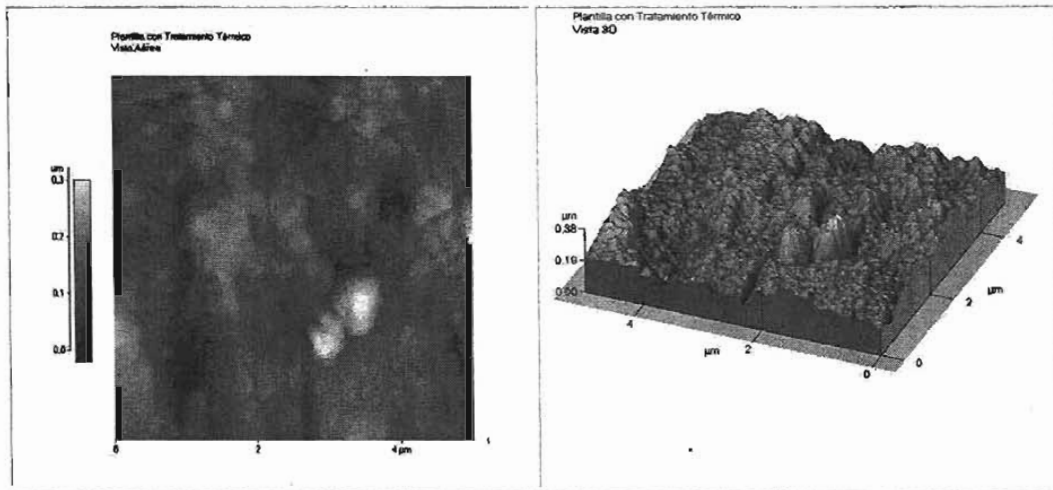


Figura 5.2. Micrografías de AFM de la superficie del aluminio con tratamiento térmico a 500°C por 3 hrs., esta etapa es para liberar las tensiones de la deformación mecánica. a) vista aérea de una muestra de 25 μm^2 de área plana (o proyectada). b) Imagen 3D de la micrografía a) con una magnificación en z de 34.07.

Etapa 3. Después del tratamiento térmico la muestra se pule mecánicamente, este pulido consiste en lijar con 3 polvos (de 5 μm , 1 μm y 0.3 μm de tamaño de partícula, respectivamente) de alfa alúmina la muestra, para lograr un suavizado de la superficie; la figura 5.3 muestra una micrografía de AFM de la muestra pulida mecánicamente, la superficie final a simple vista es de un terminado a espejo (con un grado de opacidad medio). La rugosidad RMS de la superficie es de 119 Å, con una altura picovalle de 0.132 μm . En este punto se puede observar que la rugosidad disminuye en por lo menos la mitad del valor presente en el caso del aluminio con tratamiento térmico. Pese a que a simple vista el terminado es casi a espejo, al examinar las muestras con el AFM se distinguen una serie de rayones sobre la superficie por lo que se considera hacer un segundo pulido, pero esta vez electroquímico.

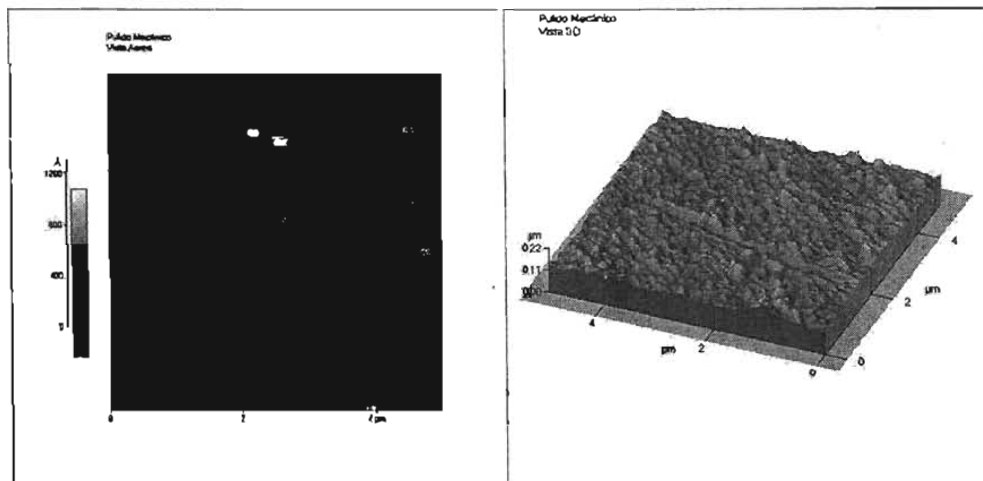


Figura 5.3. Micrografías de AFM de la superficie del aluminio con pulido mecánico que se hace con polvos de alúmina de tamaños diferentes, la rugosidad promedio en este punto ha disminuido en por lo menos la mitad del valor inicial. a) vista de una muestra de 25 μm^2 de área. b) Imagen 3D de la micrografía a) con una magnificación en z de 32.08.

Etapa 4. En el pulido electroquímico se da un ataque químico vigoroso en los puntos más altos de la superficie rugosa además de ayudar a remover los residuos y huellas que permanecen después del pulido mecánico. Con el electropulido de las hojas de Al policristalino se logran topografías ordenadas con simetría uniaxial (estrias), simetría hexagonal y distribución aleatoria, es importante señalar que cada topografía puede ser controlada y también reproducible. En estudios previos se encontró que entre los factores de los que dependen el ordenamiento y el patrón se pueden contar a; la temperatura del baño, el voltaje de operación, el tipo y pureza de solución, el tiempo y el contra-electrodo que se ocupe en la celda.

En este trabajo el electropulido de las hojas de aluminio se mantiene a un voltaje constante de $[18 \pm 1]$ V en periodos que varían dependiendo del área de las muestras: entre 20-100 s; empleando dos temperaturas: 22 °C (o ambiente) y 10 °C como baño, cuya composición es ácido perclórico y alcohol etílico (en una proporción de 5:1 v/v). En condiciones de (18 V, 100 s, 22 °C) se producen superficies con una rugosidad-RMS de $[1.90 - 2.55]$ nm (ver figura 5.4). El perfil de profundidad que se muestra se hace a lo largo de la superficie tomando una línea arbitraria. Este perfil muestra picos bien resueltos que indican un alto grado de periodicidad de las estructuras formadas dentro del área escaneada (ver figura 5.5).

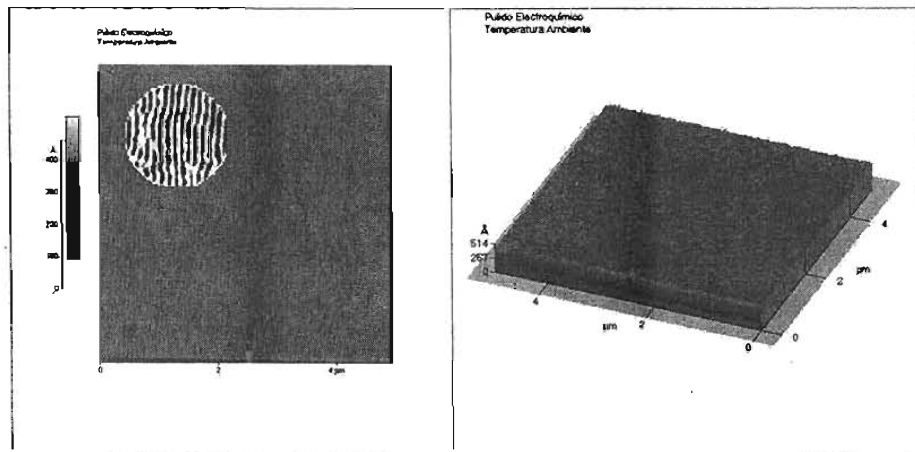
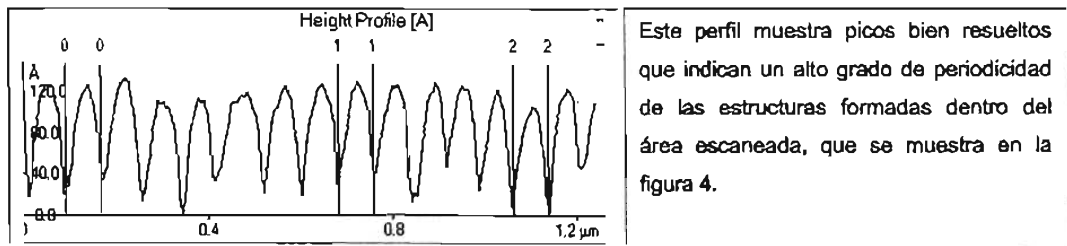


Figura 5.4. Micrografías de AFM de la superficie del aluminio con Pulido Electroquímico en un baño a temperatura ambiente, 18 V de operación durante 100 s. a) vista aérea de una muestra de 25 μm^2 de área plana con una amplificación de un área de 0.88 μm^2 de la misma superficie. La altura pico-valle es de 0.0367 μm b) imagen 3D de la micrografía a) con una magnificación en z de 31.07.



Este perfil muestra picos bien resueltos que indican un alto grado de periodicidad de las estructuras formadas dentro del área escaneada, que se muestra en la figura 4.

Figura 5.5. Perfil de profundidad de una sección transversal elegida arbitrariamente a través de la superficie de la muestra.

La periodicidad (separación de valle a valle) y profundidad (diferencia entre cresta y valle) del patrón se muestran en la tabla 2; la proporción entre estos dos parámetros es de aproximadamente 4:1. Se hace un segundo experimento con las siguientes condiciones (18 V, 100 s, 10 °C) la rugosidad-RMS producida oscila entre [1.05 – 1.89] nm (ver figura 5.6), y la proporción entre periodicidad y profundidad de patrón es cercana a 7:1, aunque con estas condiciones la superficie presenta menos periodicidad y una distribución más aleatoria. Las proporciones nos indican que la superficie mejor preparada para el primer anodizado es la electropulida con la temperatura de 10 °C; pues exhibe una superficie con mejor acabado.

Tabla 2 Muestra los parámetros de rugosidad, periodicidad y profundidad, calculados para dos temperaturas distintas de baño durante el pulido electroquímico.

Temperatura del baño [°C]	RMS-Rugosidad _{prom} [nm]	Periodicidad _{prom} del Patrón [nm]	Profundidad _{prom} del Patrón [nm]
22 ± 1	1.90 – 2.55	58.49 ± 2.98	15.07 ± 0.14
10 ± 1	1.05 – 1.89	43.29 ± 6.80	5.97 ± 0.04

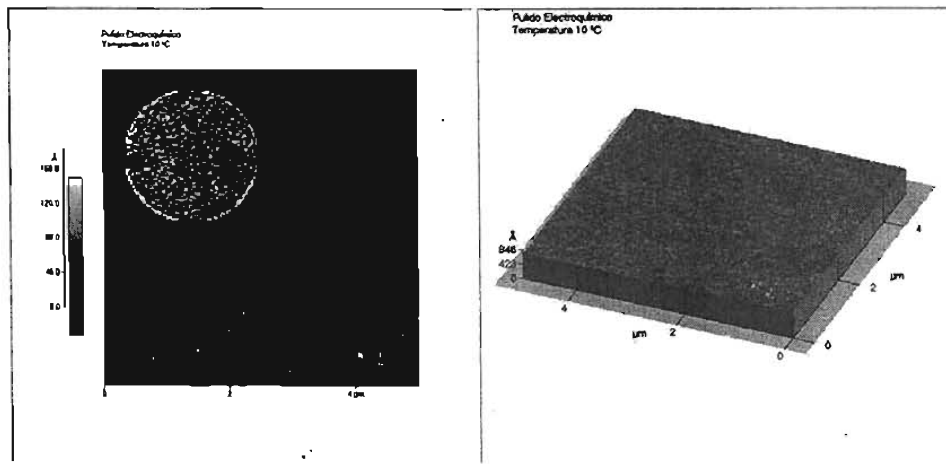


Figura 5.6. Micrografías de AFM de la superficie del aluminio con Pulido Electroquímico en un baño a 10 °C de temperatura, 18 V de operación durante 100 s. a) vista aérea de una muestra de 25 μm² de área plana con una amplificación de un área de 1.76 μm² de la misma superficie. La altura pico-valle es de 0.0184 μm. b) imagen 3D de la micrografía a).

La formación de estos patrones durante el electropulido se explica por el hecho de que la disolución del metal es un proceso asistido por el campo eléctrico. De los estudios que se han hecho de estos dos procesos (pulido electroquímico y anodizado) se llegó a la conclusión que difieren sólo en el tipo de control de operación; es decir, en la oxidación anódica la tasa de oxidación electroquímica es rápida y la disolución química es lenta; mientras que en el electropulido la oxidación electroquímica es lenta y la etapa de disolución química es rápida.

Esta etapa es importante puesto que un crecimiento homogéneo de la superficie de la alúmina durante los primeros instantes del primer anodizado, estará en función de las condiciones de rugosidad en las que se encuentra la muestra antes de exponerla al anodizado.

En caso de que al término del pulido electroquímico no se desee tener esta capa de óxido, se sugiere sumergir las muestras en una solución de ácido concentrado o una solución alcalina por algunos minutos.

CRECIMIENTO DEL ÓXIDO DE ALUMINIO POROSO

Los pre-tratamientos del Al que se acaban de describir son suficientes para que las muestras estén en óptimas condiciones para el crecimiento de la matriz de alúmina sobre el sustrato. En ausencia de defectos superficiales al generarse la nucleación de los poros, éstos se distribuyen de forma aleatoria sobre la superficie de aluminio, y conforme transcurre el tiempo de anodizado el orden de las celdas del óxido mejora. Durante este primer anodizado la parte de la capa porosa expuesta al electrolito no exhibe un alto ordenamiento hexagonal compacto, que es resultado del mecanismo de competencia entre la nucleación del poro y su crecimiento; no obstante en la parte de la capa barrera de la misma muestra, sí se tiene el arreglo hexagonal compacto. Se sabe que conforme va creciendo la AAP el ordenamiento mejora notablemente trayendo como consecuencia poros asimétricos (como se muestra en el esquema de la derecha de la figura 5.7. Esta asimetría se da en la parte más externa del poro; así podemos decir que los poros se extienden perpendiculares a la superficie a través del espesor de la AAP y es sólo en la parte superior donde los poros se deforman y disminuyen su diámetro. La figura 5.7 de la micrografía de AFM muestra una disposición aleatoria y no homogénea en la distribución sobre la superficie de la muestra.

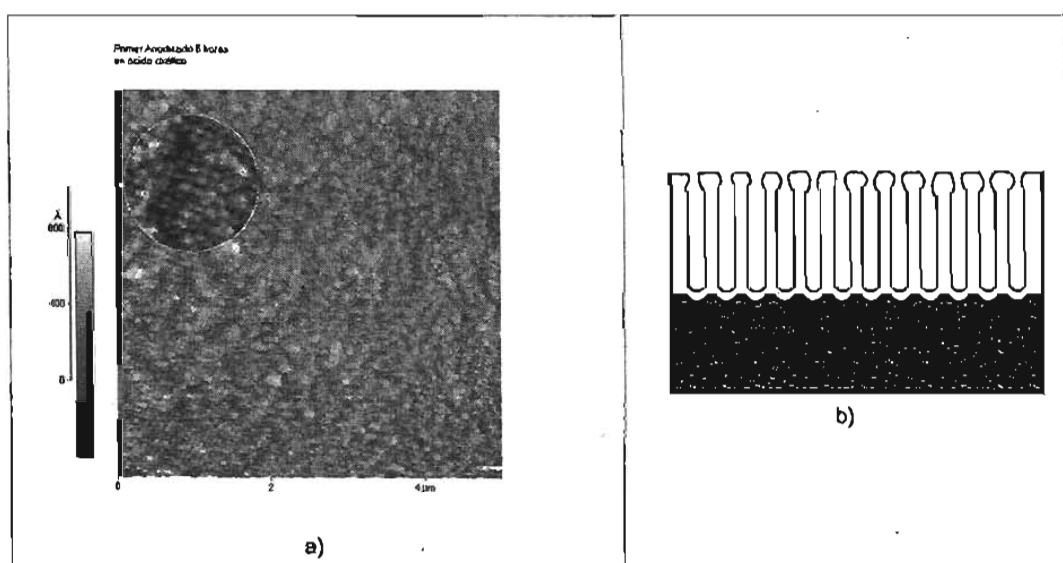


Figura 5.7. Micrografía de AFM de la superficie del primer anodizado, en un baño a 10 °C de temperatura, 40 V de operación durante 6 horas. a) vista aérea de una muestra de 25 μm^2 de área plana con una amplificación de un área de 1.417 μm^2 de la misma superficie. b) Esquema de la estructura formada durante el primer anodizado.

Para que se consiga en estas plantillas un ordenamiento hexagonal compacto, se hace un segundo anodizado, pero antes de pasar a esta etapa del proceso, la alúmina crecida en el primer anodizado se disuelve en ácido fosfocrómico a 60 °C. Al disolver la alúmina con el ácido fosfocrómico se logra pre-texturizar la superficie del aluminio, lo que sirve de guía inicial tanto para un buen ordenamiento como para que el poro crezca perfectamente recto a través de toda la plantilla. Como regla aproximada el tiempo de la primera disolución es el mismo que el empleado para el primer anodizado, el cual para la mayoría de las muestras fue de 6 hrs. La figura 5.8 muestra una imagen de AFM de la superficie de una muestra anodizada durante 6 hrs. y sometida a disolución con ácido fosfocrómico también durante 6 hrs.; como se puede notar la alúmina no se ha disuelto totalmente, pero al disolverse una porción de la

superficie que está en contacto con el electrolito se distingue ya el ordenamiento hexagonal compacto del que se ha venido discutiendo. Así puesto que los poros ya tienen una dirección bien definida de crecimiento entonces es posible tomar como tiempo de disolución el mismo que el de anodizado.

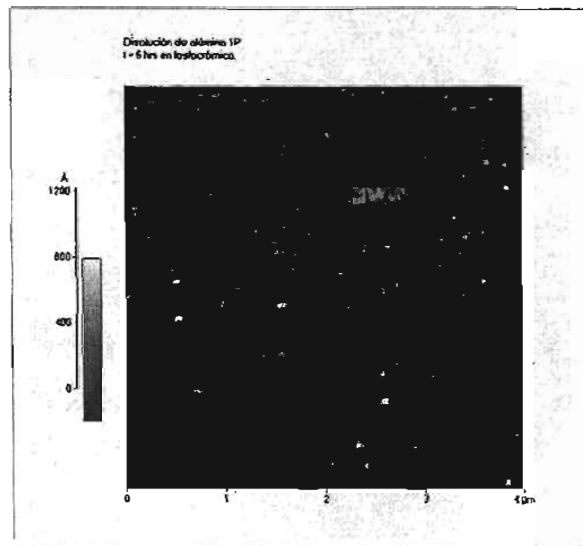


Figura 5.8. Micrografía de AFM de la superficie del primer anodizado, después de una disolución en ácido fosfocromico a 60 °C por 6 horas. El área de barrido es de 4 x 4 μm².

Puesto que ahora lo que deseamos es conocer el tiempo en que tarda en disolverse la alúmina y observar así el pre-texturizado inducido en la superficie del Al, entonces dejamos disolver a diferentes tiempos la alúmina en el ácido fosfocromico a la misma temperatura; de esta manera se pudo observar el pre-texturizado del aluminio después de 24 hrs. de que introdujimos la muestra en la solución de ácido fosfocromico. La figura 5.9 muestra la imagen del aluminio pre-texturizado además en la imagen de la figura 5.10 se observa la capa barrera, también obtenida por AFM, que es la responsable de la disposición final de la superficie del aluminio después de esta disolución por 24 hrs.

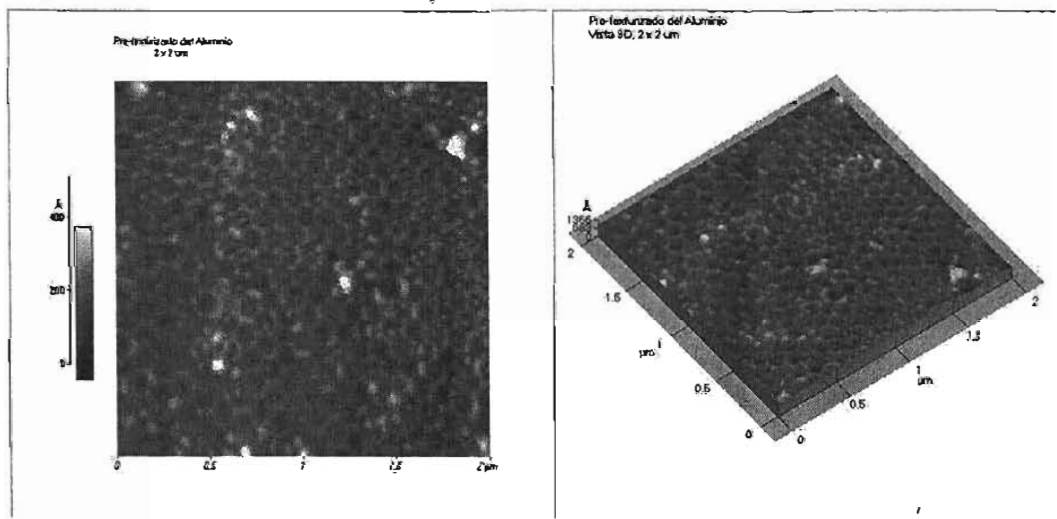


Figura 5.9. Micrografía de AFM de la superficie del aluminio pre-texturizado, debido a la disolución del primer anodizado en ácido fosfocromico, a 60 °C durante 24 hrs. a) vista aérea de la superficie de aluminio pre-texturizado de 2 x 2 μm². b) Imagen 3D de la Imagen a).

Se deduce que es el aluminio pre-texturizado ya que al observar la superficie del aluminio donde se depositó la AAP, ahora se observa un color metálico que no tiene cuando está presente la película de alúmina.

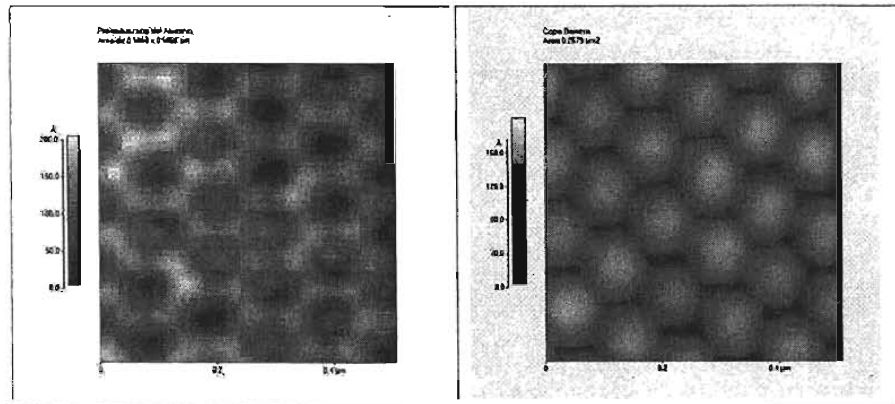


Figura 5.10. a) Micrografía de AFM de la superficie del aluminio pre-texturizado y b) de la capa barrera.

Si tomáramos las imágenes de la figura 5.10, y tratásemos de acoplar la capa barrera sobre el aluminio entonces tendríamos que las dos estructuras se ensamblan perfectamente. La capa barrera tiene un tamaño de celda promedio (ϕ_{celda}) de $[0.114 \pm 0.006] \mu\text{m}$; mientras que la del aluminio pre-texturizado exhibe un tamaño de celda (ϕ_{celda}) de $[0.112 \pm 0.007] \mu\text{m}$; con 120 datos como muestra. Las gráficas en la figura 5.11 muestran la distribución del tamaño de la celda en la capa barrera (CB) y de la huella del pre-texturizado en el aluminio. Es posible ajustar una curva al histograma de distribución de probabilidades, dicha curva resulta ser una función de probabilidad normal o gaussiana.

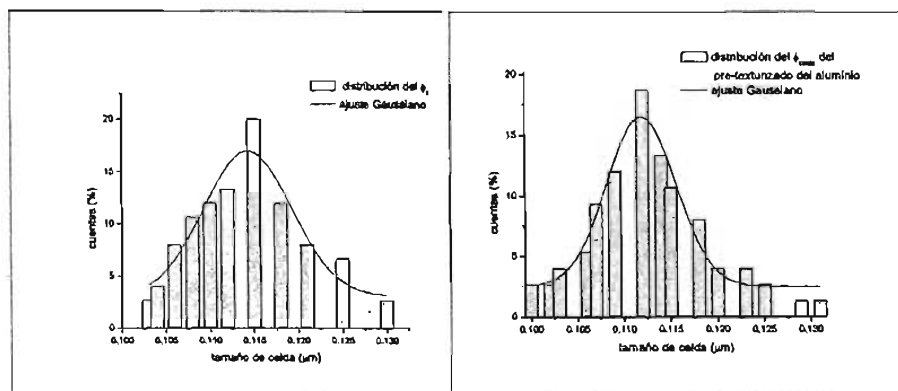


Figura 5.11. Histograma de distribución de probabilidades a) para el tamaño de celda de la CB; b) para el tamaño de celda en el aluminio. A ambas se les ajusta una función de probabilidad Gaussiana.

Un perfil de la sección transversal se obtiene de la superficie de cada micrografía de la figura 5.10 ese perfil muestra claramente como se acoplan las dos estructuras (la capa barrera y el pre-texturizado) ver figura 5.12.

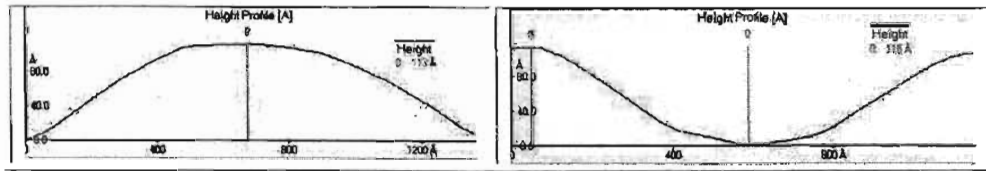


Figura 5.12. Perfil de la sección transversal de a) la capa barrera (CB); b) del aluminio pre-texturizado.

Por último el segundo anodizado se realiza; en las mismas condiciones que el primero, i.e., densidad de corriente constante, temperatura de $[10 \pm 1]$ °C, en una solución de 0.3M de ácido oxálico, a 40 V como voltaje de operación, variando sólo en algunas ocasiones el tiempo de anodizado. La figura 5.13 muestra el resultado final de la superficie de la AAP después de este segundo anodizado.

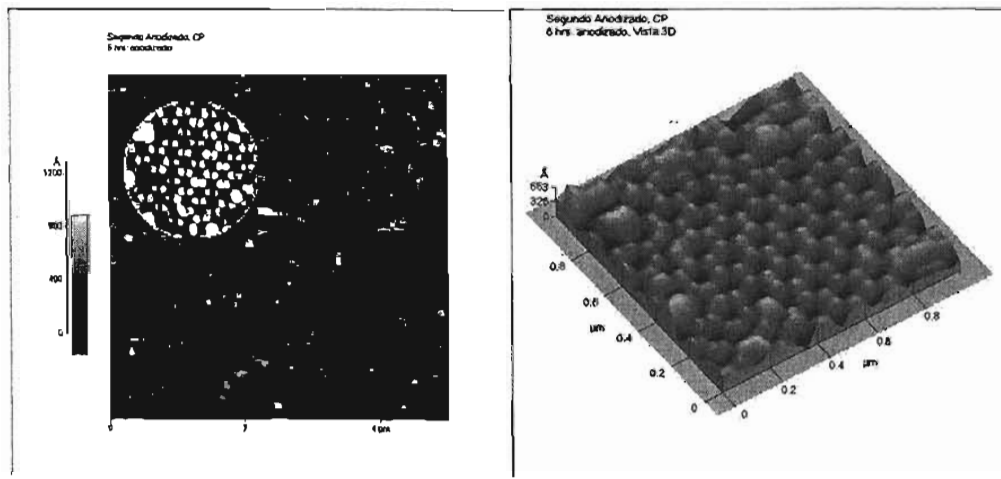


Figura 5.13. Micrografía de AFM de la superficie de la alúmina en el segundo anodizado, en un baño a 10 °C de temperatura, 40 V de operación, con un tiempo de anodizado de 6 hrs. a) Es la vista aérea de una muestra de 27.87 μm^2 de área superficial, con una amplificación de un área de 0.8703 μm^2 de la misma superficie. b) es la imagen 3D de la amplificación de la imagen a).

Aunque existen a la venta plantillas de AAP que se pueden adquirir fácilmente, muestran desventajas con respecto a las plantillas que elaboramos en el laboratorio; entre ellas se pueden mencionar las siguientes: las membranas comerciales se ofrecen con un número limitado de valores de diámetro de poro, la densidad de poro no es tan alta además de no contar con un arreglo hexagonal compacto tan óptimo como el que obtenemos con nuestro proceso. La micrografía de AFM de la figura 5.14 muestra una plantilla comercial de Whatman Co., de 0.02 μm (20 nm) de diámetro y 47 μm . de espesor. (existe otra de 0.1 μm (100 nm) de diámetro de poro y espesor 25 μm). La única ventaja que podemos añadir es su utilización como filtros o para hacer pruebas que después realizaremos sobre nuestras muestras, que nos aportarán un ahorro de tiempo y material.

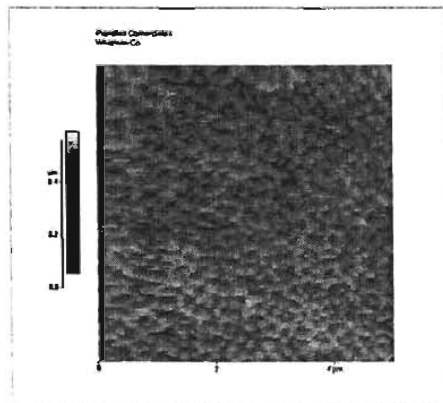


Figura 5.14. Micrografía de AFM de la superficie de una plantilla comercial Whatman Co. de 20 nm de tamaño de poro y espesor de 47 nm.

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINAR EL ESPESOR DE LAS AAP

El interés en el espesor de las plantillas de alúmina radica esencialmente en que éste coincide con la longitud que tendrán los alambres que deseamos elaborar. Es necesario entonces analizar tanto el espesor como la tasa de crecimiento de las AAP, los métodos usados para tal efecto son:

a. Medida de la absorbancia con el espectro UV-visible de las películas preparadas. Este es un método indirecto no destructivo que tiene poca precisión, pero que ayuda a darnos una idea rápida del espesor de la muestra. Este procedimiento se basa en el hecho de que al observar los espectros obtenidos de las películas (por el método de ventana o alúmina libre del sustrato) anodizadas con ácido oxálico a diferentes tiempos, se detecta que en la longitud de onda de $[252 \pm 1]$ nm existe una banda de absorción máxima, en todos los casos, y ésta crece conforme aumenta el tiempo de anodizado. La absorbancia de cada muestra depende de la estructura del compuesto que se estudia, del número de especies químicas en la muestra que absorben a una longitud específica y del camino óptico que recorre la luz. Basándonos en la Ley de Lambert – Beer: $A = \epsilon c \ell$, donde A es la absorbancia, ϵ absorptividad molar [$L/(\text{mol cm})$], c es la concentración de especies absorbentes en la muestra [mol/L] (Incluyendo las especies anódicas) y ℓ la longitud de la celda (cm), es decir el espesor si consideramos a la muestra como la celda.

El inconveniente en nuestro caso fue el alcance del equipo, ya que la máxima absorbancia que detecta es de 2.5, por lo que para espesores superiores tendremos que extrapolar los resultados en base a la ecuación que se obtiene. En la gráfica de la figura 5.15, observamos el comportamiento que se menciona en los párrafos anteriores mientras que la figura 5.16 muestra que el experimento es reproducible.

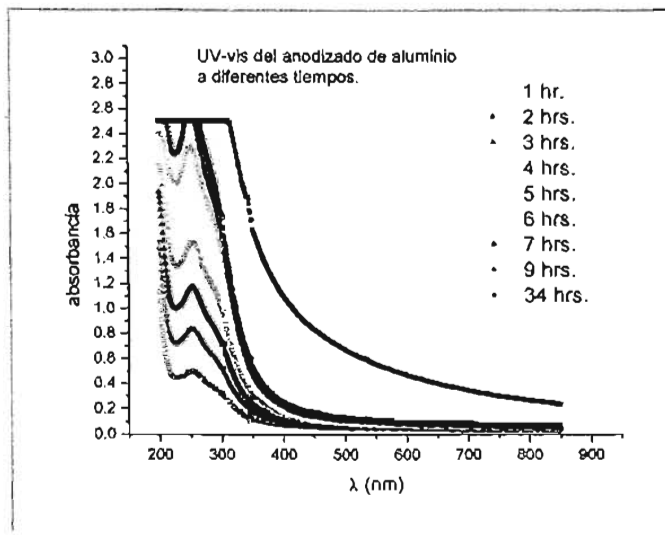


Figura 5.15. Gráfica de la absorbancia por UV-visible de las AAP con diferentes tiempos de anodizados.

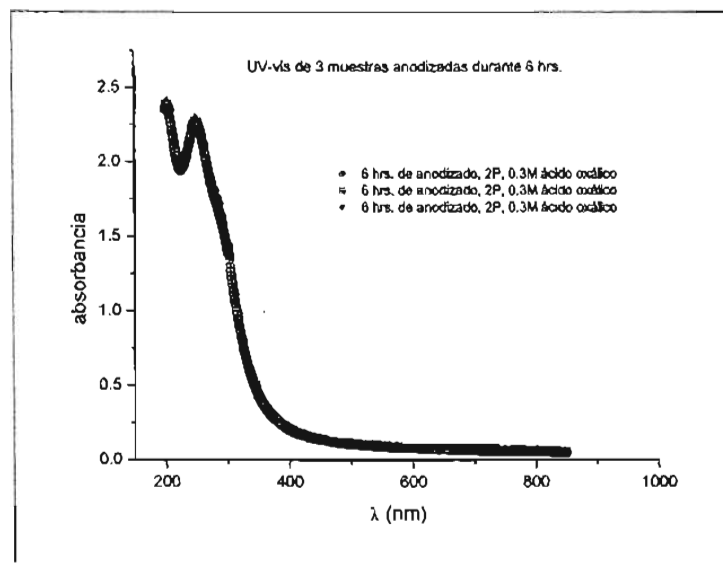


Figura 5.16. Espectros de AAP con un tiempo de anodizado de 6 hrs., que confirma la reproducibilidad del experimento.

En la figura 5.17, se grafica la absorbancia (con la longitud de onda en $\lambda = [252 \pm 1]$ nm fija) vs. el tiempo de anodizado; el comportamiento es prácticamente lineal donde la pendiente es la cantidad de energía absorbida por unidad de tiempo de anodizado y que depende de la absorptividad molar (ϵ), de la concentración de la muestra (c) y claramente del espesor (e). La ecuación que se obtiene es:

$$A = (1.0872 \times 10^{-4} \pm 1.7286 \times 10^{-4}) t$$

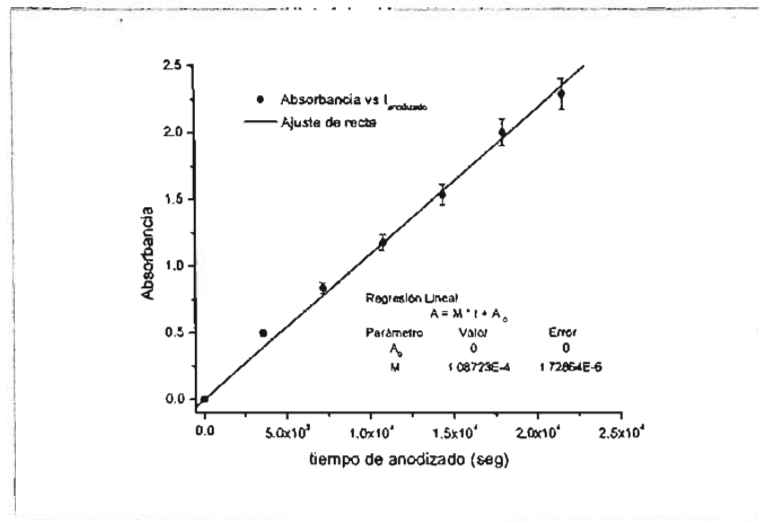


Figura 5.17. Gráfica que se obtiene de fijar la longitud de onda tomando en cuenta la absorbancia máxima de cada muestra dependiendo del tiempo de anodizado.

b. Sección transversal examinada por SEM. Este método contrario al anterior, es directo pero destructivo aunque significativamente más preciso. Las muestras anodizadas a diferentes tiempos que son las mismas que se han usado en el análisis por absorbancia (estas muestras son sin ensanchamiento previo es decir conservan aún la capa barrera), para hacer la medición se fracturan perpendicularmente a la superficie de la AAP y se estima el espesor por medición directa sobre la sección transversal de las micrografías obtenidas por SEM (ver figura 5.18).

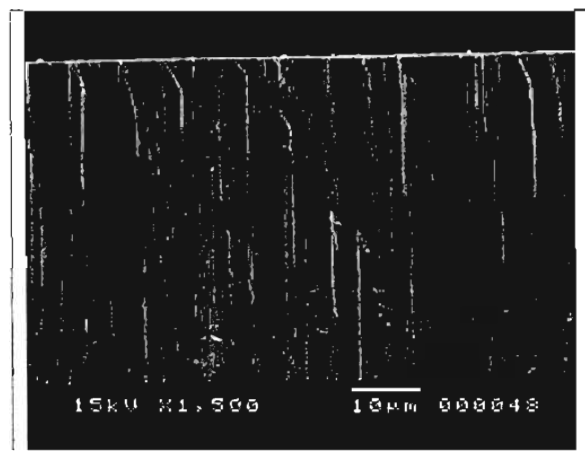


Figura 5.18. Micrografía de SEM que muestra la sección transversal de la alúmina anódica porosa.

Del espesor medido directamente de las micrografías se encontró que las películas de alúmina aumentan linealmente con el tiempo, es decir: $s = kt$; así la pendiente k es la tasa o velocidad de crecimiento y nos aporta una idea de la optimización del dispositivo experimental para el crecimiento de la AAP sobre el sustrato. Esta tasa de crecimiento depende de las condiciones de anodizado y el tipo de electrolito. La gráfica en la figura 5.19 muestra claramente el comportamiento lineal, siendo la tasa de crecimiento con nuestras condiciones de anodizado en una solución de 0.3M de ácido oxálico es de $[0.00172 \pm 2.814 \times 10^{-5}] \mu\text{m}/\text{seg}$ (que equivale a $6.192 \mu\text{m}/\text{hr}$).

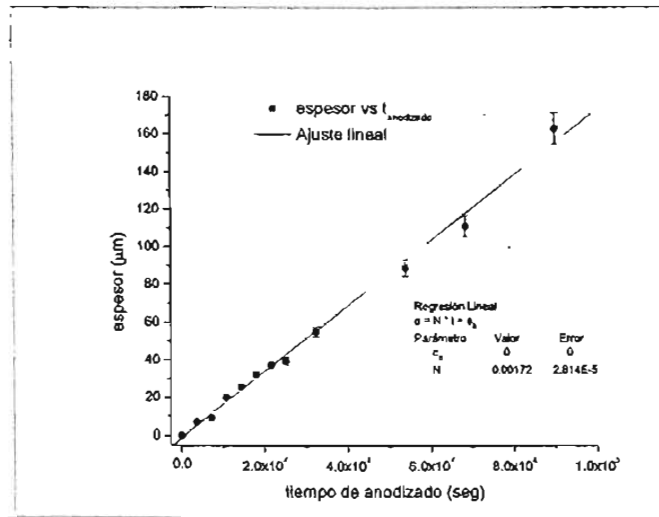


Figura 5.19. Gráfica de la relación del espesor conforme se efectúa el anodizado.

Teniendo estos dos resultados y debido a que los dos comportamientos son lineales con respecto al tiempo encontramos que la ecuación de calibración es: $e = [15.82 \pm 0.51] A$ que relaciona la absorbancia (A) con el espesor (e) de la muestra para las condiciones específicas de nuestro experimento.

ORDENAMIENTO DE LOS POROS

Las películas de alúmina se han estudiado y usado desde hace ya varios años, como películas protectoras para evitar la corrosión, no es sino hasta hace poco más de una década que se observó que la estructura porosa que se generaba en el proceso de anodizado con un empaquetamiento hexagonal compacto podría tener importantes aplicaciones. En la figura 5.20 se observan las diferentes orientaciones de los dominios ordenados, en los dominios, los poros ordenados hexagonalmente están rodeados por seis columnas de óxido ordenadas también hexagonalmente, y que son Interconectadas para formar una estructura de red.

Al estudiar las características estructurales de los arreglos de poro se pudo observar que contienen principalmente dominios ordenados con dimensiones que abarcan de 1 a 3 micras, y estos están separados de otros dominios vecinos, que poseen diferentes orientaciones, a través de las fronteras de grano.

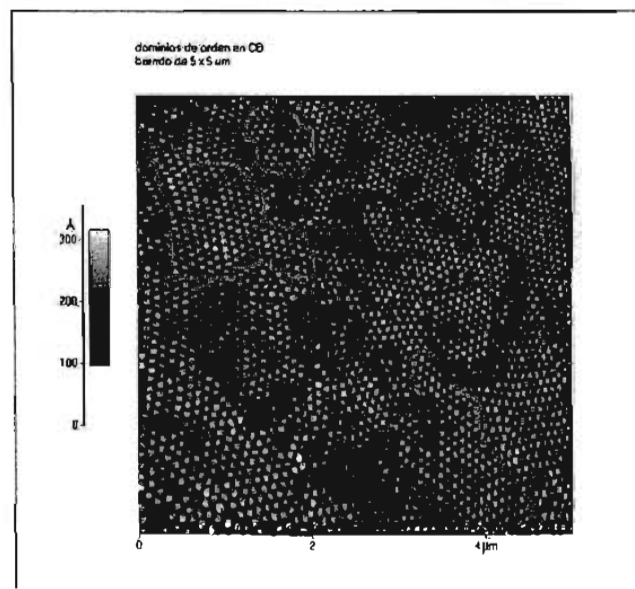


Figura 5.20. Micrografía de AFM de la capa barrera (CB) de las diferentes orientaciones de los dominios de orden, separados por fronteras de grano o imperfecciones en la red. Las áreas encerradas presentan una disposición altamente ordenada de alrededor de micras.

Para facilitar la observación de los arreglos de poro en la parte inferior (CB) de la plantilla, el sustrato de aluminio es removido después del anodizado, y la CB es vista por AFM, de donde se puede medir con relativa facilidad el área de estos dominios, que abarcan un rango de aproximadamente de $0.6812 \mu\text{m}^2$ hasta los $3.222 \mu\text{m}^2$ (ver figura 5.20). Otra manera de observar los dominios en un área mucho mayor es crecer una película de alúmina con un espesor máximo de 500 nm, que se logra en un tiempo de 5 min. (con un segundo anodizado), al igual que en el párrafo anterior la película se desprende del sustrato de aluminio y se coloca del lado de la capa porosa (CP) sobre una rejilla de cobre que se usará como porta-muestras para ser observada por TEM (ver figura 5.21).

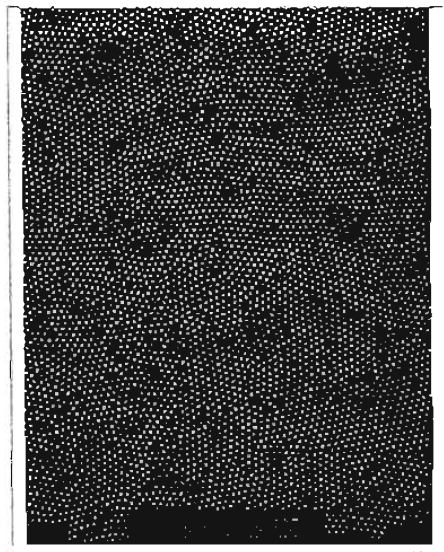


Figura 5.21. Micrografía de TEM de la capa porosa (CP), muestra los dominios de ordenamiento en un área mayor que la mostrada en la figura 19.

Las condiciones que afectan principalmente el orden son la temperatura del anodizado, el voltaje de operación, la concentración y tipo de electrolito. Basándonos en estudios hechos sobre plantillas de AAP para obtener arreglos más ordenados se determinó que las condiciones más favorables para obtener un grado de periodicidad notable y ordenamiento de dominios del orden de micras es: ácido oxálico a 0.3M de concentración, en un baño de 10 °C de temperatura y voltaje de operación de 40 volts.

Con esta micrografía se puede determinar la densidad de poro y el diámetro del mismo. Primero la densidad de poro es de 9.32×10^9 poros/cm². Y segundo la micrografía revela que el diámetro de poro promedio es de $[54.21 \pm 0.186]$ nm, sobre una estadística de 125 poros. El histograma de distribución del diámetro de poro es aproximadamente una Gaussiana. Ver figura 5.22.

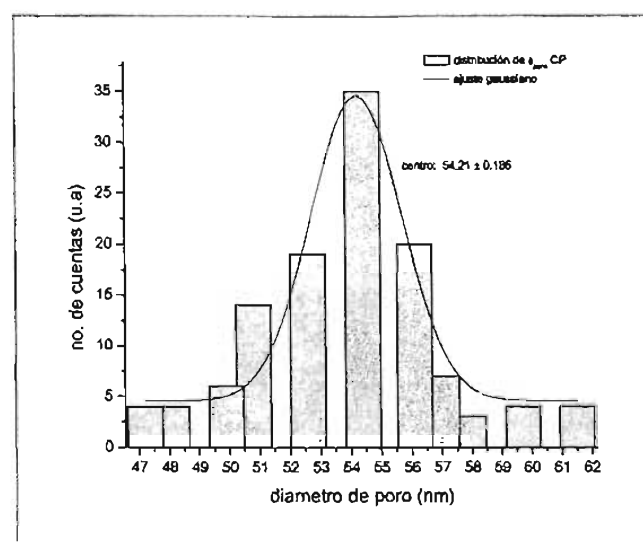


Figura 5.22. Histograma de distribución de probabilidades del diámetro de poro de la CP.

Para mostrar la simetría de la distribución de poros a partir de imágenes de AFM se usa un filtro FFT (Fast Fourier Transform). A la micrografía de la figura 5.23a, se le aplica el filtro (FFT), la distribución periódica de seis anillos formando un arreglo hexagonal se refleja en el resultado de la figura 5.23b y 5.23c. En donde el desorden de la distribución de poro se detecta por el anillo difuso alrededor de la distribución periódica aunque la intensidad de éste anillo se reparte casi uniformemente. La figura 5.23d es el resultado de aplicar el filtro a 5.23a. Finalmente este orden se conserva a través de toda la matriz de alúmina.

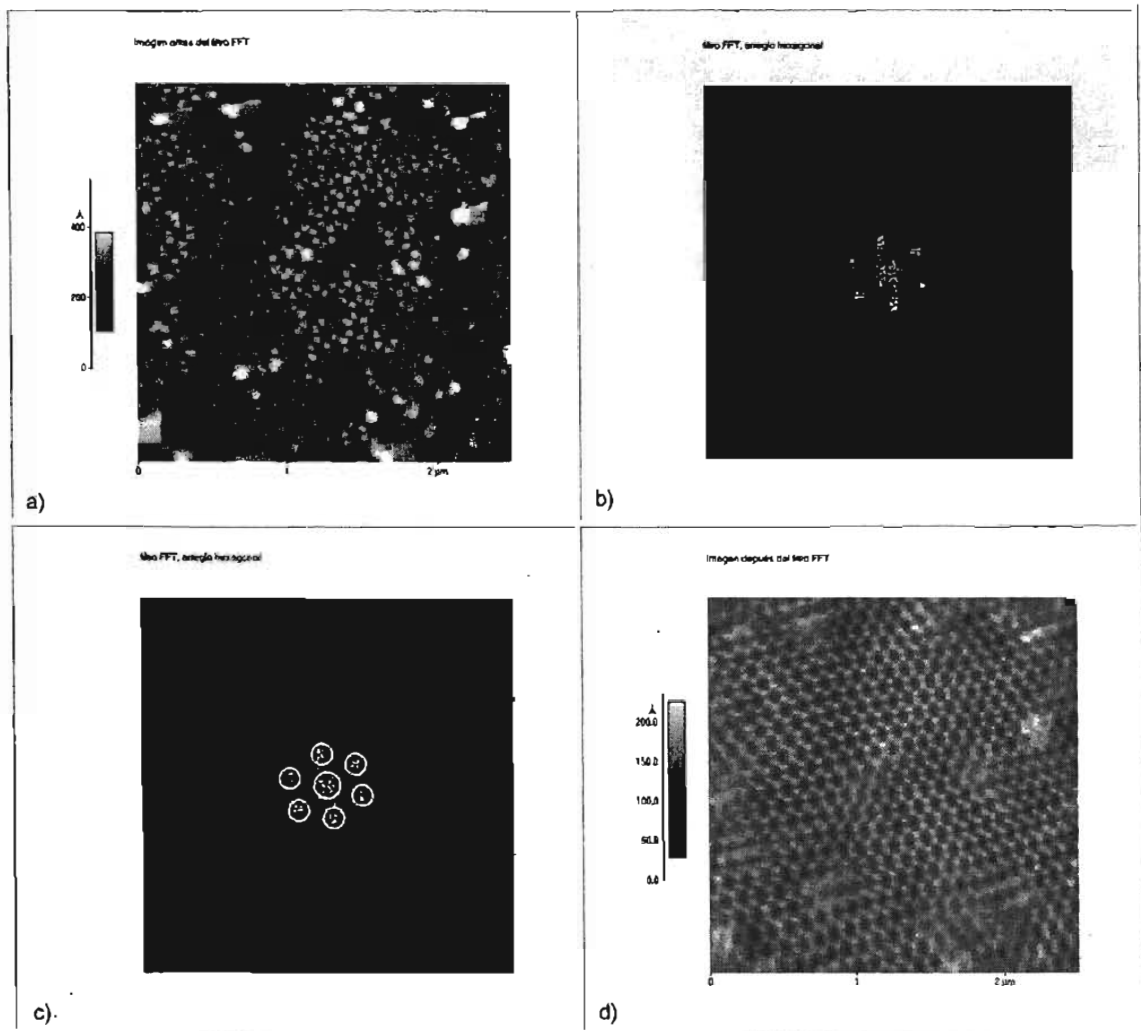


Figura 5.23. Micrografía de AFM a) de la capa porosa (CP) 2P con 6H de anodizado; b) filtro FFT que presenta una distribución de poro hexagonal; c) muestra las porciones a las que se le aplica el filtro FFT; d) es la imagen que resulta después de aplicar el filtro FFT.

DENSIDAD DE CORRIENTE

Otro factor que nos interesa saber en el control del crecimiento de las alúminas es la densidad de corriente, para tal efecto colocamos en el reactor electrolítico aluminio de alta pureza (99.999%) que se ha cortado previamente y teniendo así 10 muestras de diferentes áreas, el espesor de las muestras es de 0.25 mm y la separación entre el electrodo y la muestra de grafito es de 1 cm en todas las muestras anodizadas. La alúmina fue formada bajo condiciones galvanostáticas en una solución de 0.3M de ácido oxálico, la temperatura y voltaje se mantuvieron constantes, 10 °C y 40 V respectivamente. Los datos fueron monitoreados usando una PC con interfase a multímetros digitales, los valores colectados son la corriente vs. tiempo de anodizado y temperatura vs. tiempo de anodizado. El tiempo de anodizado fue de 6 hrs. durante el primer paso, para el segundo se dejó anodizando 6 hrs. o más puesto que lo que nos interesa es determinar la corriente promedio a la que se mantienen durante el anodizado. Después del anodizado las muestras se lavaron con agua destilada y se secaron con aire.

La curva característica que se obtiene de cada espécimen presenta un comportamiento igual que el que se muestra en la gráfica de la figura 5.24a. El comportamiento en general es un aumento inicial brusco de la corriente alcanzando un valor máximo, después disminuye hasta un valor mínimo para finalmente aumentar un poco y permanecer en un valor o estado constante. La corriente máxima ($I_{m\acute{a}x}$) así como el decaimiento de la corriente hasta el valor mínimo se asocia con la formación inicial de la capa barrera, mientras que el aumento de la corriente hasta que comienza a estabilizarse coincide con el inicio de la nucleación y formación de poros, hasta el punto donde la corriente permanece prácticamente constante, aquí la capa barrera es muy delgada y la alúmina se ha hecho porosa (ver figura 5.24b). Después de la formación del poro la película porosa crece por una formación continua de alúmina y una disolución de la capa barrera lo cual establece un corriente constante o estado estacionario. Un cambio de la corriente en el estado estacionario durante el tiempo de anodizado puede atribuirse a el aumento en el espesor de la película, un cambio local de temperatura o de concentración del electrolito.

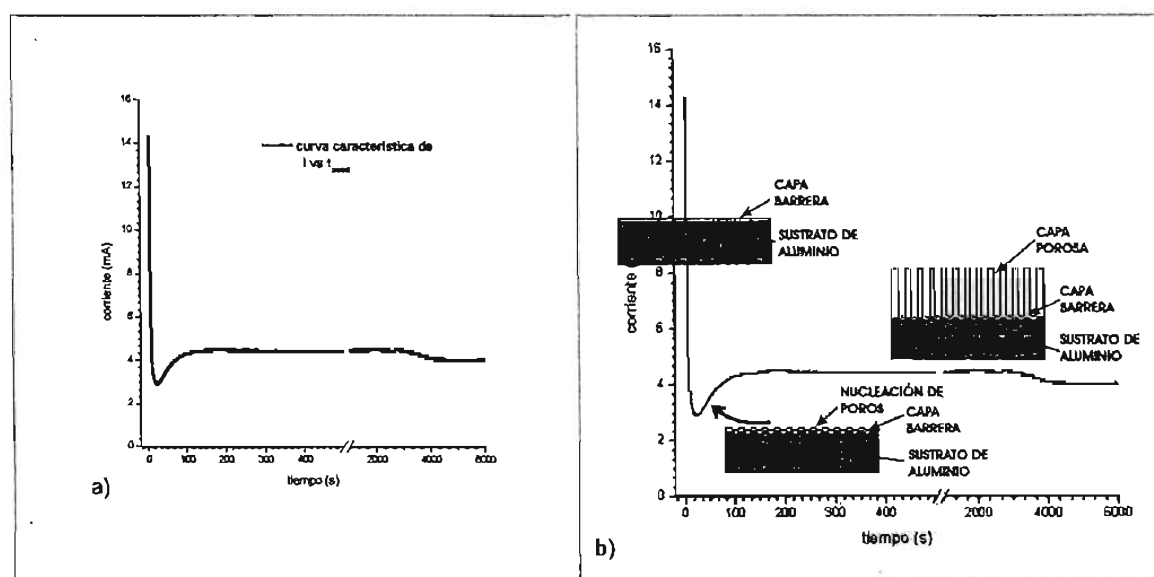


Figura 5.24. a) Curva experimental característica de corriente vs. tiempo de anodizado, los datos son monitoreados con PC. b) Se muestra además la asociación de las etapas de formación de las AAP con el comportamiento de la curva.

En cada muestra anodizada (de área diferente) se hace la adquisición de datos con una PC del comportamiento de la corriente a través del tiempo de anodizado. De cada curva obtenida se toman en cuenta sólo los datos a partir de donde la corriente se hace constante, con este conjunto de datos se obtiene la corriente promedio en cada caso y se grafican contra el valor del área de aluminio anodizado.

El resultado de graficar estos valores se muestra en la figura 5.25. La relación entre estas dos variables es prácticamente proporcional; haciendo la regresión lineal correspondiente obtenemos la ecuación: $i_{prom} = B \cdot A_{anod}$ donde el valor de la pendiente B es $[8.07 \pm 0.109]$ con unidades de mA/cm², que en definición es la densidad de corriente. La temperatura a la que se mantiene el anodizado es de $[10 \pm 1]$ °C.

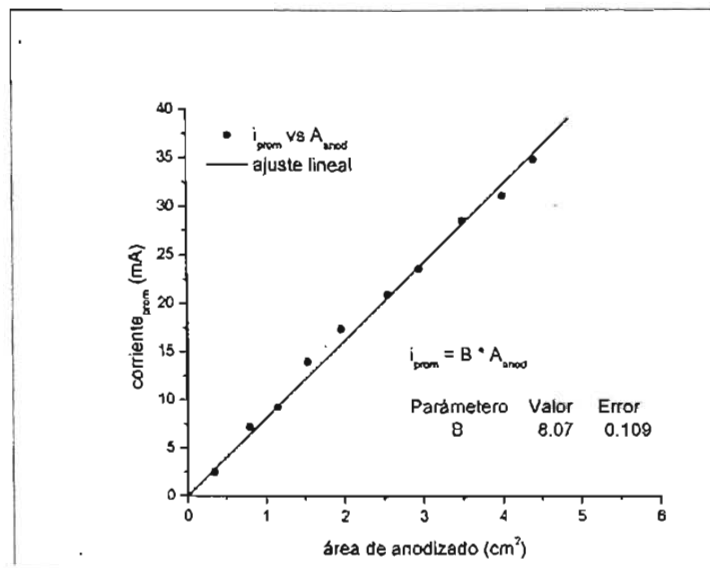


Figura 5.25. Gráfica de i_{prom} vs. A_{anod} , cuya pendiente de la regresión lineal correspondiente representa la densidad de corriente.

Por lo tanto en las presentes condiciones experimentales (40 V, 10 °C, 0.3M de ácido oxálico) se obtuvo una densidad de corriente de $[8.07 \pm 0.109]$ mA/cm² para especímenes con áreas de anodizado comprendidas entre 0.3 y 4.4 cm².

ELIMINACIÓN DE LA CAPA BARRERA.

Debido a que la eliminación de la capa barrera es un paso importante para poder lograr el depósito del material dentro de los poros, entonces después del segundo anodizado desprendemos la película de alúmina porosa del sustrato de aluminio residual. Esto se logra con un ataque electroquímico selectivo en una celda con HCl al 20% como solución y después se sumerge en una solución de CuCl_2 , como ya se explicó en la metodología experimental. Finalmente tenemos una película de AAP no soportada o libre, que sabemos exhibe dos capas una porosa y gruesa que crece sobre otra delgada y compacta.

Esta última es denominada capa barrera que para nuestros fines es necesario eliminar y tener así una AAP abierta por ambos lados. Los ensayos que se hicieron para retirar la capa barrera fueron en esencia las siguientes: a) por flotación en NaOH de 2.5 M a una temperatura de 40 °C; b) por flotación en ácido fosfocrómico a 80 °C; c) ensanchamiento de poro en ácido fosfórico por inmersión de la plantilla (H_3PO_4 al 5% wt) a $[35 \pm 1]$ °C.

Al flotar la CB de la alúmina en NaOH el ataque químico que se presenta en la superficie no es homogéneo trayendo como consecuencia que la alúmina se disuelva rápidamente y no tengamos un control sobre el proceso más allá de los 30 s de flotación.; lo mismo sucede cuando se flota en ácido fosfocrómico sólo que a diferencia del anterior el ataque a la CB es más lento, a los 30 s de flotada la muestra lo que se tiene es una limpieza de las impurezas sobre la superficie y aparentemente no hay modificación en la CB, a los 40 s de flotada la muestra se observa una disolución no uniforme de la alúmina de la CB y a los 60 s se tiene un pequeño agujero (una doble estructura) que suponemos es la base del poro (ver figura 5.26), después de éste tiempo el ataque es de tal forma que la plantilla se disuelve rápidamente.

Finalmente al emplear el método de ensanchamiento del poro con ácido fosfórico se observó que se puede lograr un control más estricto de la eliminación de la capa barrera. Las muestras se sumergen en 5% wt de ácido fosfórico a 35 °C (el control de la temperatura se logra mediante baño maría de la solución), en tiempos de 20, 25, 30 y 35 minutos.

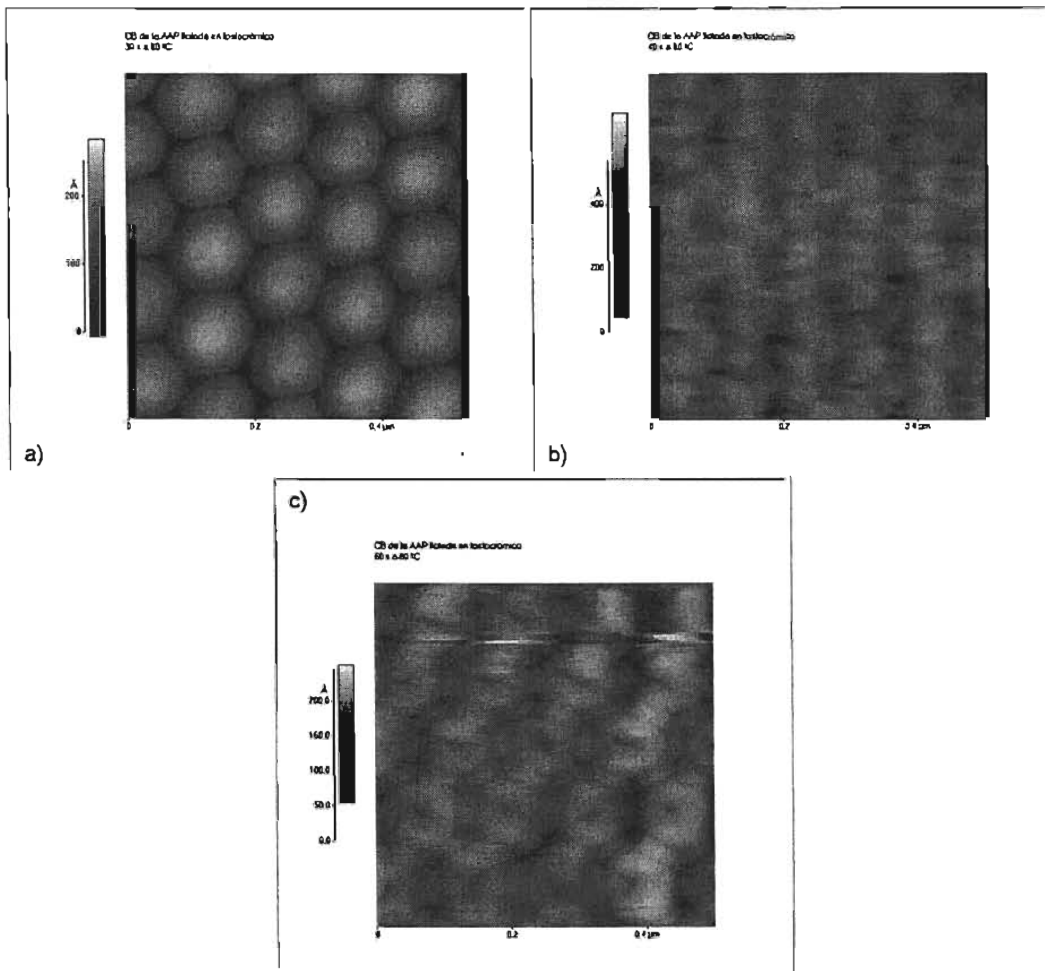


Figura 5.26. Micrografías de AFM que muestran la disolución de la CB por flotación de la muestra en ácido fosfocromico a una temperatura constante de 80 °C. Los tiempos de disolución son a) 30 s; b) 40 s; c) 60 s.

En las micrografías de AFM mostradas en la figura 5.27 observamos que a los 20 minutos de ensanchamiento la capa barrera presenta un ataque parcial, es decir una especie de desgaste; a los 25 minutos se observa claramente que en la parte central de la celda comienzan a generarse los poros pero además se observan otras estructuras de las que hablaremos más tarde; a los 30 minutos el poro central ha crecido aunque la doble estructura sigue presente; finalmente a los 35 minutos de ensanchamiento la doble estructura ha desaparecido y el diámetro de poro es lo suficientemente grande para poder decir que la plantilla está abierta por ambos lados.

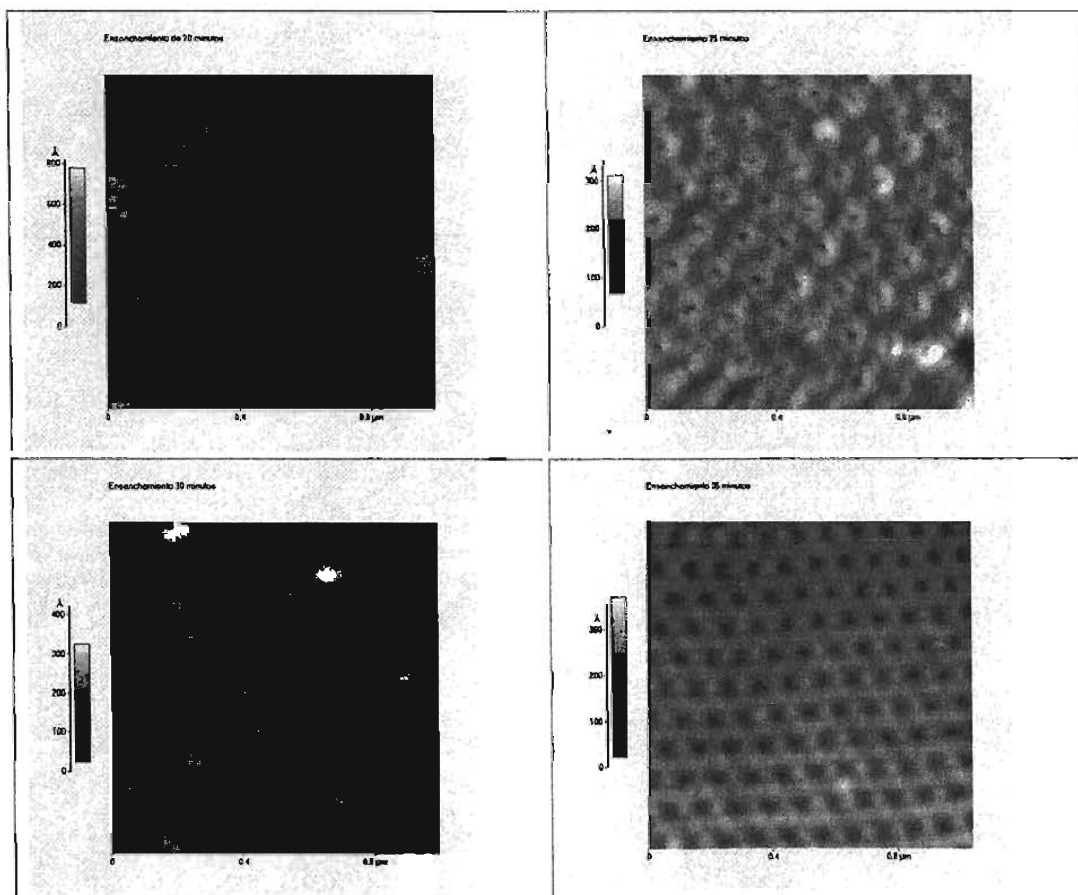


Figura 5.27. Micrografías de AFM que muestran la disolución de la CB por ensanchamiento del poro en 5% wt de ácido fosfocromico a 35 °C; durante diferentes tiempos de Inmersión de la muestra a) 20 min. de ensanchamiento; b) 25 min. de ensanchamiento; c) 30 min. de ensanchamiento y d) 35 min. de ensanchamiento.

A tiempos mayores de 35 minutos la plantilla se disuelve casi inmediatamente. Otra forma de saber que la plantilla esta abierta del lado de la capa barrera es colocando una gota de agua sobre la capa porosa y por debajo colocar un papel seco, si éste se humedece entonces la CB se habrá abierto.

La doble estructura que se observa en la capa barrera después de 25 y 30 minutos de ataque puede deberse a una disolución diferencial de la capa barrera debida a la presencia de los aniones que se introducen al poro durante el anodizado y que se van integrando al electrolito conforme se ensancha el poro, esta puede ser la razón de que a los 35 minutos de ensanchamiento la doble estructura desaparece y queda sólo la abertura del poro.

FORMACIÓN DE NANOALAMBRES

Existen diferentes métodos para preparar nanoalambres, siendo uno de los métodos más usados el depósito del material en una membrana de alúmina anódica porosa (AAP), la que da forma a las estructuras 1D mediante la replicación de los canales presentes a través de las plantillas. Los materiales usados para formar los nanoalambres o nanotubos pueden ser metales, semiconductores, aislantes, polímeros, polímeros conductores y otros composites, que ofrecen una amplia gama de posibilidades que dependen de las propiedades más sobresalientes del material depositado como lo son: mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, etc.

Un método atractivo de síntesis de estructuras 1D es el depósito electroquímico que es controlable y hasta cierto punto económico; y nos proporciona una oportunidad para la preparación de nuevos materiales nanoestructurados. El espesor de las plantillas de AAP usadas fue de aproximadamente 37.15 μm .

Como ya se indicó se ensayó el depósito electroquímico de nanoalambres metálicos de Co, utilizando corriente directa, ya que en el caso de las AAP obtenidas usando ácido oxálico como electrolito el depósito por corriente alterna se dificulta dado el espesor de la capa barrera. Para ello las etapas seguidas fueron:

- Formación de las plantillas de AAP utilizando un electrolito de ácido oxálico.
- Disolución del soporte de aluminio para tener la plantilla de AAP libre.
- Disolución de la capa barrera por inmersión de la plantilla en ácido fosfórico.
- Depósito de una película delgada de oro sobre una de las caras de la plantilla.
- Crecimiento de los nanoalambres de Co, en el interior de la plantilla de AAP preparada como se acaba de indicar, dispuesta como cátodo en una celda electroquímica que contiene un electrolito con iones de Co^{2+} .

Antes del depósito del material la plantilla se limpia perfectamente en un baño ultrasónico por algunos minutos para remover los residuos que quedaron después del tratamiento de ensanchamiento de los poros, se lava con agua tri-distilada y se seca con aire. La superficie debe estar perfectamente seca para ayudar a la adherencia de la película de oro que se evaporará posteriormente sobre alguna de las dos caras de las plantillas de AAP. Para tal efecto es usado un evaporador de vacío INTERCOVAMEX TE 12P, con un filamento de tungsteno, un vacío base de 10^{-6} Torr, densidad de 19.30 g/cm^3 , impedancia acústica de 23.18, corriente de 130 A y la distancia del filamento a la muestra es de 7.5 cm; con lo cual se tiene un contacto conductor que servirá como electrodo de trabajo en el subsecuente proceso de depósito electroquímico.

El proceso de depósito electroquímico es en una celda hecha en casa con un contra-electrodo de níquel y la plantilla de AAP como electrodo de trabajo, el baño de la solución contiene una mezcla de 40 g/l de sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 40 g/l de ácido bórico (H_3BO_3). El depósito fue hecho entre -1 y -2 V que es el potencial aplicado por un tiempo de 17 minutos a temperatura ambiente para preparar los nanoalambres de cobalto, a una distancia entre electrodos de 1 cm. Antes del depósito se coloca barniz en la cara donde se encuentra la película de oro, después la plantilla se sumerge 35 minutos en agua tri-

destilada y justo antes de sumergir la muestra en el electrolito se pone sobre la alúmina una gota de alcohol isopropílico para disminuir la tensión superficial y permitir que el material se introduzca fácilmente. El electrodeposición se detiene cuando la superficie de la plantilla cambia de color.

Para poder ver los alambres por SEM se introdujo la plantilla de AAP ya con los nanoalambres en un vaso de precipitados de 50 ml que contenía ácido fosfocromico a 60 °C con una agitación constante durante 30 y 40 segundos, para disolver la parte más externa de la plantilla de AAP y dejar al descubierto parte de los alambres para su fácil visualización (ver figura 5.28). Después se lavó con agua tri-distilada en la cuba ultrasónica y se secó con aire. Debido a la resolución del SEM no es posible determinar con exactitud el diámetro de los alambres pero si se observó que el diámetro es aproximadamente del tamaño de poro de las AAP. Por otro lado si las condiciones ideales de crecimiento no están presentes, la longitud de los alambres no coincide necesariamente con el espesor de la plantilla pues no crecen uniformemente a través del canal. El diámetro promedio y la morfología de los nanoalambres fueron calculados de imágenes tomadas por SEM de un microscopio marca JEOL JSM-5410LV.

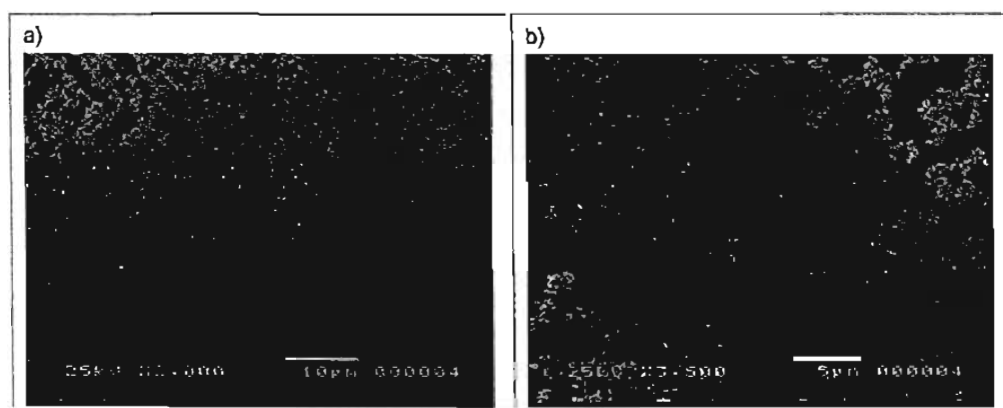


Figura 5.28. Fotografía de una micrografía de SEM de los alambres de cobalto, la plantilla es disuelta por a) 30 s y b) 40 s, se logra entonces exponer las puntas de los alambres.

Trabajar con este método presenta sus inconvenientes. Primero.- no se pueden obtener arreglos de nanoalambres que crezcan uniformemente dentro de los canales de las plantillas, algunos de los factores que afectan el grado de llenado de los poros son las variaciones de la tasa de nucleación entre poro y poro esto puede ser debido a la presencia de inhomogeneidades, como las fronteras de grano o a las impurezas adsorbidas por la matriz de alúmina o a la discontinuidad en el contacto de la película de Au con la plantilla de AAP (ver figura 5.29). Si uno de los poros se llena rápidamente entonces el crecimiento continúa lateralmente a través de la superficie de la AAP cerrando los poros adyacentes que aún no se han llenado durante el proceso. Segundo.- si existe una fractura en la AAP por pequeña que sea y ésta es ligeramente mayor que el diámetro de poro entonces el depósito ocurre predominantemente en la fractura puesto que es un punto de descarga y la distribución de la corriente será desigual en los poros de la plantilla. Por lo mencionado en el párrafo anterior la muestra y cada uno de los pasos a seguir para el depósito de los nanoalambres debe hacerse con sumo cuidado, para evitar que estos factores estropeen el trabajo. La optimización de estos factores será objeto de un trabajo posterior en el laboratorio.

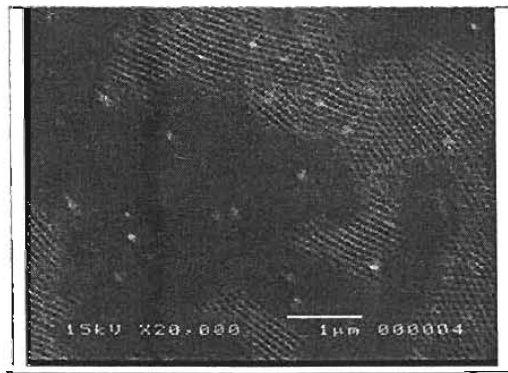


Figura 5.29. Micrografía de SEM de la superficie de la alúmina con el depósito del material, donde se puede observar que el llenado de los poros no es homogéneo.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se desarrolló la metodología necesaria para el depósito por corriente directa de nanoalambres metálicos de Co en plantillas de alúmina porosa (AAP), obtenidas por oxidación anódica utilizando como electrolito una disolución de ácido oxálico.

Las conclusiones a las que se llegan después del proceso de elaboración y síntesis de la plantilla y de los nanoalambres se enumeran en los siguientes apartados.

El estudio de la evolución superficial del sustrato de Al que será anodizado es necesario pues la condición superficial inicial que se considera óptima es la de mínima rugosidad, para garantizar así el crecimiento homogéneo de la AAP. El rango de rugosidad es de $[48.9 - 1.05]$ nm en áreas de $25 \mu\text{m}^2$. En la etapa de electropulido del aluminio se obtiene topografías ordenadas con simetría uniaxial (estriadas) y aleatoria que en principio se pueden controlar sabiendo que los factores que contribuyen a su creación son la temperatura del baño, el voltaje de operación, el tipo y pureza de la solución, tiempo de ataque y tipo y tamaño del contra-electrodo. Para condiciones de 18 V, 100 s y 22 °C se obtienen los patrones de simetría uniaxial, mientras que los de distribución aleatoria se logran con 18 V, 100 s y 10 °C. Puesto que la razón de proporción entre periodicidad y profundidad del patrón observado en el primer caso es de 4:1 y para el segundo caso de 7:1, se toma como parámetro superficial inicial el que se efectúa a 10 °C donde la superficie es lo más homogénea posible.

Durante el primer anodizado la capa porosa expuesta al electrolito exhibe un pobre ordenamiento hexagonal pero conforme transcurre el tiempo de crecimiento el orden en las capas inferiores mejora notablemente.

La disolución de la alúmina en ácido fosfocrómico durante el mismo tiempo que se llevó a cabo el anodizado es sólo parcial, i.e., se observa todavía una capa de alúmina sobre el sustrato sin embargo presenta un óptimo ordenamiento, por lo que se decide trabajar usando este criterio. No obstante si se desea la disolución de la AAP en su totalidad basta con dejarla alrededor de 24 hrs. sumergida en el ácido fosfocrómico pudiendo al final de este tiempo observar un pre-texturizado del aluminio. Se calculó tanto el tamaño de celda del pre-texturizado como de la capa barrera y se concluyó que estas dos estructuras se acoplan en un alto grado.

Las condiciones de anodizado son un factor importante durante todo el proceso de crecimiento de la matriz de alúmina, y afectan factores como el tamaño de poro, el ordenamiento hexagonal compacto así como el orden de dominios.

Las AAP elaboradas en el laboratorio exhiben un alto ordenamiento hexagonal compacto, además se pueden variar las condiciones del anodizado para obtener características específicas como diámetro de poro, espesor, densidad de poro, etc.; mientras que las plantillas comerciales sólo pueden ser usadas como plantillas de prueba o filtros en donde no nos interesan parámetros como por ejemplo el orden o espesor.

Debido a que el espesor de las AAP en condiciones adecuadas coincide con la longitud de los nanoalambres se obtiene una curva de calibración para determinar el espesor de las AAP. Esto se hace por dos métodos: el primero obteniendo espectros de UV-vis cuya absorbancia es diferente para cada tiempo de anodizado; este método es poco preciso pero no destructivo, el segundo es la observación y medición directa del canto de las muestras en el Microscopio Electrónico de Barrido, este método es más preciso pero destructivo, aunque éste último se usa para efectuar la curva de calibración y obtener así la relación entre absorbancia y espesor. Cabe aclarar que existe reproducibilidad en los espectros UV-vis, por lo tanto aunque poco preciso nos permite seguir trabajando con la muestra sin que sufra daño alguno.

El ordenamiento hexagonal compacto se da a través de regiones llamadas dominios cuyas áreas oscilan entre $0.7 \mu\text{m}^2$ hasta $3.22 \mu\text{m}^2$, que dependen de los factores de anodizado así como del control de los mismos.

La densidad de corriente es de $[8.07 \pm 0.109] \text{ mA/cm}^2$. La curva típica de la corriente vs. tiempo de anodizado nos da idea clara de las etapas de formación de la matriz de óxido de aluminio sobre el sustrato.

La densidad de poro obtenida es de 9.32×10^9 poros/ cm^2 .

El diámetro de poro es de $[54.21 \pm 0.186] \text{ nm}$.

Los filtros FFT que se aplican a las imágenes obtenidas por AFM dan información de la distribución periódica hexagonal, mientras que el anillo difuso y su intensidad proporcionan información del desorden o pobre distribución periódica.

El control estricto de la disolución de la capa barrera se logra con la inmersión de la plantilla en ácido fosfórico durante un tiempo de 35 minutos, podemos entonces decir que la plantilla esta abierta por ambos lados.

Durante el ensanchamiento y disolución de la CB a los 25 y 30 minutos se define una doble estructura que se especula son los aniones que se incorporan a las paredes del poro durante el anodizado y que conforme ocurre la disolución éstos pasan al ácido fosfórico.

Los nanoalambres de cobalto son sintetizados dentro de la plantilla, su formación depende estrechamente de las condiciones del electrodepósito. La forma final del material depositado depende fuertemente de la matriz de AAP.

Para demostrar la viabilidad de la propuesta experimental se concluyó el trabajo realizando una serie de ensayos preliminares, que incluyeron el depósito de películas delgadas de oro por una de las caras de la película de alúmina y el crecimiento electroquímico de nanoalambres de cobalto utilizando corriente directa. Los resultados obtenidos, demuestran que las plantillas preparadas son adecuadas para este propósito ya que se obtuvieron haces de alambres de Co en el interior de las plantillas. No obstante es necesario optimizar la metodología del depósito de la película delgada metálica para obtener un contacto eléctrico eficiente y uniforme en toda el área de la plantilla de AAP, y lograr así un arreglo

compacto, uniforme y ordenado de nanoalambres magnéticos en la misma. Esta optimización será el objetivo a cubrir en trabajos posteriores.

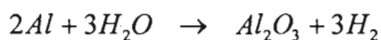
Finalmente las principales aportaciones de este trabajo son sobre el control de los siguientes procesos:

- crecimiento de la película de alúmina porosa,
- ordenamiento de poros,
- proceso de disolución de la capa barrera.

7. APÉNDICES

A. Reacciones durante el anodizado del sustrato de aluminio.

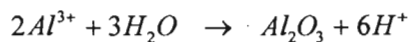
La reacción completa que ocurre cuando se efectúa el anodizado es:



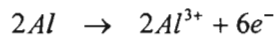
A continuación se presentan las reacciones que tienen lugar en cada electrodo. Las reacciones en el ánodo ocurren tanto en la interfase metal/óxido como en la de óxido/electrolito. Los iones que forman el óxido son móviles bajo el intenso campo eléctrico. En la interfase metal/óxido los aniones de oxígeno que se mueven internamente hacia el metal reaccionan de la siguiente forma:



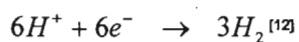
En la interfase óxido/electrolito los cationes de aluminio que se mueven a través de la capa barrera hacia la solución electrolítica reaccionan con el agua, obteniéndose:



En el caso de la disolución del aluminio en el electrolito durante la formación de la película porosa, la reacción anódica es:



La reacción en el cátodo es una reducción de los iones de hidrógeno a gas hidrógeno:



B. Tabla de la recopilación de datos concernientes a las condiciones de anodizado [10].

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

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

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

^a con ensanchamiento: H₃PO₄ 0.1 M, 30 min, 37 °C
^b con ensanchamiento: H₃PO₄ 0.1 M, 30 min, 30 °C
^c en la base de la película
^d con ensanchamiento: H₃PO₄ 0.3 mol⁻¹, 30 min, 30 °C
^e independiente del electrolito, solo del voltaje de anodizado

BIBLIOGRAFÍA

- (1) RECENT ADVANCES AND ISSUES IN MOLECULAR NANOTECHNOLOGY. David E. Newton. Greenwood Press. Primera edición; Estados Unidos de América, 2002.
- (2) THE SURFACES TREATMENT AND FINISHING OF ALUMINIUM AND ITS ALLOYS. S. Wernick, R. Pinner, P.G. Sheasby. Quinta Edición; Volumen 1, Finishing Publications Ltd., Great Britain, 1987.
- (3) Advanced Topics in Materials Science and Engineering. R. W. Siegel, Plenum Press, New York and London, 1993.
- (4) Química Orgánica. Ralph J. Fessenden y Joan S. Fessenden, Grupo editorial Iberoamérica, segunda edición, México D.F., 1983.
- (5) Curso de Física Moderna. Virgilio Acosta, Clyde Cowan, B.J. Graham. Editorial Harla. México D.F., 1975.
- (6) Física atómica. J.C. Willmott. Editorial Limusa. Primera edición. Impreso en México, 1980

REFERENCIAS

- [1] Mendoza L. Doroteo. *NANOMATERIALES: nuevas propiedades a menores dimensiones*. Revista de la Academia Mexicana de Ciencias, Vol. 54, No. 1, pp. 23-29, marzo 2003.
- [2] <http://beijin.itri.loyola.edu/nano/toc.htm>, *NANOSTRUCTURE SCIENCE AND TECHNOLOGY, A Worldwide Study*. National Science Fundation.
- [3] J. Roughley David. *Nanotechnology in a Nutshell*. Technology Topics for Investors. 2004.
- [4] Lieber Charles. *Nanowires take the prize*. Materialstoday Opinion. Febrero 2002.
- [5] D. Croase y Yu-Hwa Lo, et. al. *Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer*. Applied Physics Letters, Vol. 76, No. 1, pp. 49-51, Enero 2000.
- [6] Martin and Mitchell. *Template-Synthesized Nanomaterials in electrochemistry*.
- [7] S.L. Pan, D.D. Zeng, H.L. Zhang, H.L. Li. *Preparation of order array of nanoscopic gold rods by template method and its optical properties*. Applied Physics A Materials Science & Processing, 70, pp. 637-640, March 2000.
- [8] S.K. Chakarvarti and J. Vetter. *Template Synthesis (A Membrane Based Technology for Generation of Nano-/Micro Materials: A Review*. Radiation Measurements. Vol. 29, No 2, pp. 149-159, 1998.
- [9] Charles R. Martin. *Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach*. Science, Vol. 266, pp. 1961-1965, December 1994.
- [10] Paul Holister, Cristina Remán, Tim Harper. *Nanoporous Materials*. Científica, Ltd. October 2003. www.cientifica.com
- [11] Dmitri Routkevitch, A. A. Tager, Junji Haruyama, et.al. *Nonlithographic Nano-wire Arrays: Fabrication, Physics, and Device Applications*. IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 43, No 10, pp. 1646-1657, October 1996.
- [12] Robert S. Alwitt. *Anodizing*. Electrochemistry Encyclopedia. Boundary Technologies, Inc. December, 2002. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>.
- [13] T. Doll, M. Hochberg, D. Barsic, A. Scherer. *Micro-machined electron transparent alumina vacuum windows*. Sensors and Actuators A Physical, 87, pp. 52-59, April 2000.

- [14] Yoshio Fakuda and Toshiro Fukushima. *Behavior of Sulfate Ions during Formation of Anodic Oxide Film on Aluminium*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, pp. 3125-3130, November 1980.
- [15] O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele. *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*. Applied Physics Letters, Vol. 72, No 10, pp. 1173-1175, March 1998.
- [16] J. W. Diggle, T.C. Downie, and C.W. Goulding, *Anodic Oxide Films on Aluminum*. Rutherford College of Technology, Newcastle upon Tyne, England, July 1968.
- [17] V. López, E. Otero, E. Escudero, J. A. González. *Nanostructural changes in porous anodic films on aluminium during aging*. Surface and coatings technology, 154, pp. 34-41, January 2002.
- [18] Mark E. Davis. *Ordered porous materials for emerging applications*. Nature, Vol. 417, pp. 813-821, Pasadena California E.U., June 2002. Y.T.
- [19] Tian, G.W. Meng, T. Gao, et al. *Alumina nanowire arrays standing on a porous anodic alumina membrane*. Nanotechnology, No 15, pp. 189-191, November 2003.
- [20] Ahmad T. Shawaqfeh, Ruth E. Baitus. *Growth Kinetics and Morphology of Porous Anodic Alumina Films Formed Using Phosphoric Acid*. J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 8, August 1998.
- [21] Charles A. Grubbs. *Anodizing of Aluminum*. Houghton Metal Finishing, Alpharetta, Ga.
- [22] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, et al. *Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminum*. J. Vac. Sci. Technol. A 17(4), Jul/Aug 1999.
- [23] A. Mozalev, S. Magaino, H. Imai. *The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries*. Electrochimica Acta, 46 (2001), pp. 2825-2834.
- [24] A.V. Kukhta, G.G. Gorokh, E.E. Kolesnik, et al. *Nanostructured alumina as a cathode of organic light-emitting devices*. Surface Science 507-510 (2002), pp. 593-597.
- [25] S. Bandyopadhyay, A E Miller et al. *Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays*. IOP Publishing Ltd. 1996, pp. 360-371.
- [26] J. De Laet, H. Terryn, J. Vereecken. *Development of an optical model for steady state porous anodic films on aluminium formed in phosphoric acid*. Thin Solid Films 320 (1998), pp. 241-252.
- [27] A. P. Li, F. Müller, et al. *Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina*. Journal of Applied Physics. Vol. 84, No. 11, pp. 6023-6026. December 1998.
- [28] Komelius Nielsch, Jinsub Choi, Kathrin Schwirn, et al. *Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule*. Nanoletters, Vol. 2, No. 7, pp. 677-680, July 2002.
- [29] Bin Lu, Shravan Bharathulwar, et al., *Time and orientation dependence of ordering in anodized aluminum for self-organized magnetic arrays*. Journal of Applied Physics. Vol. 87, No. 9, pp. 4721-4723, May 2000.
- [30] Long Ba and Wei Sang Li. *Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina*. J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000), pp. 2527-2531.
- [31] Hideki Masuda, Haruki Yamada, et al., *Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina*. Appl. Phys. Lett. 71(19), pp. 2770-2772. November 1997.
- [32] I. Serebrennikova, P. Vanýsek and I. Birss. *Characterization of porous aluminium oxide films by metal electrodeposition*. Electrochemical Acta, Vol. 42, No. 1, pp. 145-151, 1997.
- [33] G.E. Thompson and G.C. Wood. *Porous anodic film formation on aluminium*. Nature, Vol. 290, pp. 230-232, March 1981.

- [34] Ahmad T. Shawaqfeh, Ruth E. Baltus. *Fabrication and characterization of single layer and multi-layer anodic alumina membranes*. Journal of Membrane Science 157 (1999), pp. 147-158.
- [35] Y. Xu, G.E. Thompson, G.C. Wood. *Direct Observation of the Cell Material Comprising Porous Anodic Films Formed on Aluminium*. Electrochimica Acta, Vol. 27, No. 11, pp. 1623-1625, April 1982.
- [36] M.E. Mata-Zamora, J.M. Saniger. *Thermal Evolution of Porous Anodic Alumina Films*.
- [37] G.E. Thompson. *Porous Anodic Alumina: fabrication, characterization and applications*. Thin Solid Films 297 (1997), pp. 192-201.
- [38] Gabor L. Hornyak, Charles J. Patrissi, et al., *Fabrication, Characterization, and Optical Properties of Gold Nanoparticle/Porous Alumina Composites: The Nonscattering Maxwell-Garnett Limit*. J. Phys. Chem. B 1997, 101, pp. 1548-1555.
- [39] D. Natelson, R. L. Willet, et al., *Molecular-scale metal wires*. Solid State Communications 115 (2000), pp. 269-274.
- [40] J. Abellán, A. Arenas, R. Chicón, F. Reyes. *Stable nanowire in macroscopic metallic contacts in air*. Surface Science Letters 372 (1997), pp. L315-L318.
- [41] G. Che, B. Lakshmi, et al., *Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibres Using a Template Method*. Chem. Mater. 10 (1998), pp. 260-267.
- [42] Kenneth B. K. Teo, Charanjeet Singh, et al., *Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanobibers*. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H.S. Nalwa, Volume X, pp. 1-22.
- [43] M. Mikhaylova, M. Toprak, et al., *Nanowire formation by electrodeposition in modified nanoporous polycrystalline anodic alumina templates*. Materials Research Society, Vol. 704, 2002, pp. W6.34.1-W6.34.6.
- [44] A.J. Yin, J. Li, W. Jian, et al., *Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition*. Applied Physics Letters, Vol. 79, No. 7, pp. 1039-1041, August 2001.
- [45] www.unl.edu/CMRACfem/gun.htm
- [46] www.seallabs.com/how.html
- [47] www.nobel.se/physics/educacional/microscopes/1.html
- [48] De la Torre Florencio. *Apuntes de espectrofotometría*. Fonaments Química. Universidad de Girona.
- [49] Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dep. of Chem and Biochem (2002).
- [50] Ali Yazdani and Charles M. Lieber. *Up close and personal to atoms*. University Cambridge, Massachusetts, USA.
- [51] Rebecca Howland and Lisa Benatar. *SPM-guide*. Copyright © 1993-2000 by ThermoMicroscopes.

TESIS CONSULTADAS

- A. Hornyák, Gabor Lajos. CHARACTERIZATION AND OPTICAL THEORY OF NANOMETAL/POROUS ALUMINA COMPOSITE MEMBRANES.
- B. Bermúdez Contreras Alfredo Sergio. CRECIMIENTO DE NANOALAMBRES METÁLICOS EN ALÚMINA POROSA.