



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**



**CENTRO DE FÍSICA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**“ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDANCIAS DE LA OBTENCIÓN DE PLATA
POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

IQM FLOR MARÍA RIVAS ESQUIVEL

DIRIGIDA POR

Dr. RAFAEL QUINTERO TORRES

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Resumen

En este trabajo fueron sintetizadas nanopartículas de óxido de plata a través de anodización electroquímica. Con el fin de estudiarlas más eficientemente, se analizaron materiales obtenidos en condiciones experimentales diferentes, desde el punto vista de las variables de espectroscopia de impedancias, así como su diferenciación por métodos estadísticos (en este caso Taguchi). Se exploraron los fundamentos de las variables eléctricas necesarias para el estudio de la espectroscopia de impedancias y se proponen las herramientas y procedimientos necesarios para el estudio de los fenómenos fisicoquímicos involucrados en el procesamiento de los éstos materiales. También, se describen los elementos fundamentales y parámetros de utilidad de la técnica de espectroscopia de impedancias y se emplea el caso de la plata, como objeto de análisis, al obtenerla en forma de depósito metálico y como nanopartícula metálica suspendida. Finalmente, usando las técnicas de caracterización y los datos adquiridos por espectroscopia de impedancias, se propone un posible modelo de crecimiento de estas nanoestructuras.

Abstract

In this work, silver oxide nanoparticles were synthesized by electrochemical anodization. In order to study more efficiently the growth of the nanostructures, we analyzed the nanoparticles in different experimental conditions, from the point of view of variables identified by impedance spectroscopy and its differentiation by statistical methods (in this case Taguchi). We explored the fundamentals of necessary electrical variables to study of impedance spectroscopy. Tools and procedures needed were proposed to study of physicochemical phenomena involved in the processing of these material. Also, we described the key elements and useful parameters of impedance spectroscopy. The case of silver was used, as the object of analysis to obtain metal nanoparticles deposited and suspended. Finally, using characterization techniques and the data obtained by impedance spectroscopy, we propose a possible model for growth of these nanostructures.

Índice general

1	Introducción.....	1
1.1	Antecedentes.....	2
1.2	Hipótesis.....	4
1.3	Objetivos.....	5
1.3.1	General.....	5
1.3.2	Específico.....	5
2	Marco teórico.....	7
2.1	Introducción.....	7
2.2	Propiedades de los materiales.....	10
2.2.1	Estructura de los materiales.....	10
2.2.2	Propiedades mecánicas de los materiales.....	12
2.2.3	Propiedades fisicoquímicas de los materiales.....	14
2.3	Materiales electrónicos.....	17
2.3.1	Estructura de bandas en sólidos.....	18
2.3.2	Semiconductores.....	21
2.3.3	ITO.....	26
2.4	Síntesis de los materiales.....	27
2.4.1	Potenciales y potencióstatos.....	28
2.4.2	Electrodeposición.....	33
2.4.3	Electroless.....	35
2.4.4	Mecanosíntesis.....	36

2.5	Caracterización de los materiales.....	39
2.5.1	Espectroscopía de impedancias (ES).....	39
2.5.2	Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	60
2.5.3	Difracción de rayos X (DRX).....	65
2.5.4	Perfilometría.....	72
2.6	Metales válvula y el desarrollo de los materiales nanoestructurados.....	74
3	Configuración experimental.....	81
3.1	Materiales.....	81
3.1.1	Reactivos.....	81
3.1.2	Materiales y equipo de laboratorio.....	82
3.2	Métodos.....	82
3.3	Diseño experimental.....	83
3.3.1	Preparación del electrodo de ITO.....	83
3.3.2	Preparación del electrodo de Ag.....	83
3.3.3	Preparación de la celda.....	84
3.3.4	Calibración del equipo.....	84
3.3.5	Conexión del circuito eléctrico.....	85
3.3.6	Condiciones del experimento.....	86
3.3.7	Preparación de las muestras para caracterización en el MEB.....	88
4	Resultados y discusiones.....	89
4.1	Resultados de electrodepuestos.....	89
4.1.1	Resultados de DRX.....	91
4.1.2	Resultados del MEB.....	92
4.1.3	Resultados del perfilómetro.....	93
4.1.4	Análisis de los resultados.....	96
4.2	Resultados de electroquímica (estructuración).....	99
4.2.1	Resultados de DRX.....	103

4.2.2	Resultados del MEB.....	104
4.2.3	Resultados del perfilómetro.....	105
4.2.4	Análisis de los resultados.....	108
5	Conclusiones.....	117
5.1	Logros científicos del trabajo de tesis.....	117
5.2	Problemas resueltos y habilidades logradas durante el trabajo.....	118
5.3	Perspectivas del trabajo a futuro.....	119
	Bibliografía.....	121
	Apéndice A. Tablas de resultados experimentales.....	127
	Apéndice B. Propiedades y características de los reactivos empleados.....	131
	Apéndice C. MATLAB.....	139

Índice de figuras

Figura 1. Clasificación de los materiales electrónicos tecnológicamente útiles.....	18
Figura 2. Comparación de los espacios energéticos entre la banda de valencia y la banda de conducción en un aislante, en un semiconductor y en un conductor.....	20
Figura 3. Diagrama de un semiconductor intrínseco.....	22
Figura 4. Diagrama de un semiconductor extrínseco tipo n.....	24
Figura 5. Diagrama de un semiconductor extrínseco tipo p.....	25
Figura 6. Tabla de los potenciales redox de algunos elementos significativos.....	28
Figura 7. Escala física de potencial.....	29
Figura 8. Esquema que representa la forma de encontrar el potencial de referencia de diversos metales.....	31
Figura 9. Muestra la conexión de un sistema reversible.....	32
Figura 10. Diagrama de la celda electroquímica.....	34
Figura 11. Muestra el equipo de mecano-síntesis de alta energía y el contenedor con los balines donde se colocan las muestras para procesar.....	38

Figura 12. Representación esquemática de la formación de las partículas compuestas cuando se parte de una mezcla inicial de polvos elementales A y B.....	39
Figura 13. Diagrama de Nyquist de distintos elementos y combinaciones de elementos en circuitos equivalentes.....	42
Figura 14. Diagrama Nyquist y circuito equivalente de una celda electroquímica a) sin difusión y b) con difusión.....	44
Figura 15. Circuitos simples (a) y su comportamiento eléctrico al graficar impedancia (b) y admitancia (c).	47
Figura 16. Diagrama del circuito eléctrico equivalente para una única reacción en un electrodo uniforme.....	49
Figura 17. Diagrama esquemático que representa una reacción de disolución metálica.....	51
Figura 18. Circuito eléctrico equivalente para la impedancia de respuesta de una única reacción electroquímica.....	55
Figura 19. Diagrama de Nyquist del sistema electroquímico para una única reacción.....	55
Figura 20. Diagrama esquemático de la disolución por reacción con una especie de electrolito.....	57
Figura 21. Circuito eléctrico equivalente para la impedancia de respuesta de una única reacción electroquímica acoplada con una impedancia de transferencia de masa.....	59
Figura 22. Diagrama de Nyquist del sistema electroquímico para una reacción que depende del potencial y la transferencia de masa.....	60

Figura 23. Microscopio electrónico de barrido.....	60
Figura 24. Esquema de los componentes de un MEB.....	63
Figura 25. Espectro electromagnético.....	66
Figura 26. Equipo de difracción de rayos X.....	69
Figura 27. Difracción de rayos X.....	71
Figura 28. Perfilómetro óptico Contour GT-K0-3D.....	73
Figura 29. Tabla periódica de los elementos químicos que muestra los metales válvula.....	75
Figura 30. Corrientes iónica (J_i), de electrones (J_e) y la de disolución (J_{dis}) del sistema metal válvula / película anódica / electrolito.....	78
Figura 31. Muestra un electrodo de estaño en buffer e borato con pH de 8.2 y velocidades de barrido e 0.005, 0.01, 0.03, 0.05 1 V_{sce}/s	79
Figura 32. Montaje de los electrodos en la celda.....	84
Figura 33. Esquema del circuito empleado en el depósito de plata.....	85
Figura 34. Esquema del circuito empleado en la formación de nanoestructuras de plata.....	86
Figura 35. Diagrama de difracción de rayos X obtenido de los depósitos de plata en ITO.....	92
Figura 36. Depósito de Ag en ITO.....	93
Figura 37. Imagen en 2D del depósito de óxido de plata en ITO.....	94
Figura 38. Análisis del espesor del depósito de óxido de plata en ITO.....	95

Figura 39. Imagen en 3D del depósito de óxido de plata en ITO.....	96
Figura 40. Curva de impedancia para plata depositada en el plano complejo.....	97
Figura 41. Modelo de la celda electroquímica para el depósito de plata.....	98
Figura 42. Coeficientes de extinción de nanopartículas de plata.....	100
Figura 43. Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata obtenida por dispersión de luz en el electrolito expuesto a 20 mA por 1000 barridos.....	101
Figura 44. Imagen del TEM de las nanopartículas de plata obtenidas en el electrolito expuesto a 20 mA por 1000 barridos.....	101
Figura 45. Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata obtenida por dispersión de luz en el electrolito expuesto a 30 mA por 1000 barridos.....	102
Figura 46. Imagen del TEM de las nanopartículas de plata obtenidas en el electrolito expuesto a 30 mA por 1000 barridos.....	102
Figura 47. Absorbancia de las muestras obtenidas.....	103
Figura 48. Diagrama de difracción de rayos X obtenido de la estructuración del electrodo de plata.....	104
Figura 49. Plata estructurada.....	105
Figura 50. Imagen en 2D del óxido de lata estructurado.....	106
Figura 51. Análisis del espesor del óxido de lata estructurado.....	107
Figura 52. Imagen en 3D del espesor del óxido de lata estructurado.....	108

Figura 53. Imagen de MEB de nanopartículas de plata de diferentes tamaños.....	109
Figura 54. Curva de impedancia para estructuración de la plata en el plano complejo.....	110
Figura 55. Modelo de la celda para la estructuración de plata.....	110
Figura 56. Gráfica experimental de voltaje vs tiempo.....	111
Figura 57. Gráfica experimental de voltaje en función de los experimentos.....	112
Figura 58. Error calculado experimentalmente.....	112
Figura 59. Elemento variable en el experimento.....	113
Figura 60. Comparación de la parte real de la impedancia de la celda vs la resistencia en DC.....	113

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de los materiales con ejemplos representativos, aplicaciones y propiedades para cada categoría de estos.....	8
Tabla 2. Comparación de los valores del potencial de la escala electroquímica y física.....	30
Tabla 3. Valores requeridos para calcular el potencial absoluto del electrodo de referencia de hidrógeno en agua a 298.15K.....	30
Tabla 4. Valores de impedancia de algunos elementos y combinaciones de los elementos empleados en los circuitos equivalentes.....	43
Tabla 5. Variables empleadas en depósitos de Ag.....	87
Tabla 6. Resumen de los datos experimentales para el depósito de Ag.....	98

Capítulo 1

Introducción

El desarrollo de dispositivos donde la conversión de energía es una parte fundamental de su funcionamiento, requiere de materiales con propiedades que asistan las limitaciones de las soluciones tradicionales, aportadas por los materiales volumétricos homogéneos. Las estructuras de dimensión nanométrica de materiales semiconductores y conductores pueden aportar los requeridos beneficios por principios físicos complementarios; modificación del ancho de banda (corrimiento de éste en semiconductores con el tamaño) y corrimiento de la banda plasmónica (en plata y oro).

Las nanopartículas de plata podrían desempeñar un nuevo y revolucionario papel en el uso de la energía solar ya que permitirían que los semiconductores capturen una amplia gama de longitudes de onda de la luz solar que de otra manera no se aprovecharían. Al mismo tiempo, la plata aumentaría la corriente de salida en los nuevos dispositivos solares por la inclusión de ésta.

Por otro lado, las nanopartículas de plata podrían aumentar la eficiencia global de casi cualquier tipo de celda solar, considerando aquellas realizadas a partir de polímeros o materiales semiconductores.

El semiconductor captura más luz porque el metal de las nanopartículas de plata absorbe la luz que normalmente se pierde. Esta energía suplementaria excita los electrones en las partículas de metal, creando ondas de electrones llamadas

plasmones, una mezcla entre el plasma y los fotones. El movimiento de los plasmones genera un depósito de energía dentro de la celda solar, que de otro modo se perdería.

En consecuencia, esto no solamente permitiría incrementar la eficiencia de este tipo de celda solar sino además reducir su costo. Teniendo en cuenta que la técnica de fabricación incluye un equipo simple a temperatura ambiente, cualquier laboratorio puede fácilmente hacer uso de este hallazgo y continuar su perfeccionamiento.

1.1 Antecedentes

Existen diversos dispositivos que mejorarían su desempeño si emplean materiales en los que las propiedades complementan o son ajustables a sus necesidades, por ejemplo, la variación del ancho de banda en materiales semiconductores se ha estudiado y se ha encontrado una relación de la misma con el tamaño del agregado del semiconductor (Wang, 1987) como se muestra a continuación:

$$E^* = \sqrt{\left(E_g^2 + \frac{h^2 E_g}{2m^* R^2} \right)}$$

donde E^* es el cambio en el ancho de banda prohibido, E_g es el ancho de banda prohibida del material volumétrico, R es el radio del aglomerado de moléculas y m^* es la masa reducida efectiva electrón-hueco, que trata de incluir la dispersión de electrones en la banda.

La correlación entre el tamaño del agregado del semiconductor y el corrimiento de la banda de energía prohibida se ha estudiado y se han encontrado tres regiones: la primera corresponde al espectro energético discreto y está asociado al comportamiento molecular, evidente solo si el agregado es menor a 1 nanómetro y en tal caso, la posición energética es independiente de la temperatura. La

segunda región corresponde al comportamiento volumétrico del material, esta región tiene solo un ancho de energía prohibido dependiente de la temperatura, el tamaño del agregado es mayor a 100 nm. La región intermedia de las dos anteriores presenta un ancho de energía prohibido que es función del tamaño del agregado atómico.

Como consecuencia de este cambio en el ancho de banda prohibido, se ve reflejado un cambio en la absorción óptica del material de acuerdo a la siguiente expresión (Pankove, 1971):

$$\alpha(E) = A[E - (E_g + E^*)]^\gamma$$

donde γ es una constante, que en la aproximación de un electrón tiene un valor de 0.5 para las transiciones banda a banda directa con conservación de la cantidad de movimiento (A), 1.5 para transición directa prohibida, 2 para transición indirecta (sin conservación de la cantidad de movimiento) y 0.5 para transición indirecta a nivel excitón. E_g representa el ancho de banda prohibido del volumen y E^* es el cambio de la banda de energía prohibida por el tamaño del agregado.

A grandes escalas la imagen de un metal es la de electrones libres y núcleos fijos, esta nube de electrones de valencia puede oscilar por efecto de una onda electromagnética oscilante. Incluyendo la fuerza de newton y la fuerza de Lorentz se puede obtener la frecuencia de plasma que aparece en la proporcionalidad de la polarización (desplazamiento de la nube de electrones relativa a los iones fijos) y el campo eléctrico aplicado:

$$\frac{P}{\epsilon_0 E} = -\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m \omega^2}; \omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}}$$

donde N es la densidad de electrones, e y m son la carga y masa del electrón, ω_p es la frecuencia de plasma, P y E son la polarización y el campo eléctrico aplicado.

Las propiedades plasmónicas de las partículas de dimensión reducida son muy importantes, debido a que se han mencionado en aplicaciones donde el dispositivo es un sensor, actúa como guías de onda y en circuitos fotónicos (Ebbesen, 2008). El plasma de electrones, localizado en la superficie, se genera por la interacción de radiación electromagnética polarizada en el plano de la interfase y los electrones de la partícula, lo que conduce a absorción y emisión de radiación muy particular, como son testigo los vidrios coloreados y las modificaciones del campo electromagnético alrededor de la partícula (como se evidencia por espectroscopia Raman aumentada). La información reunida hasta ahora es experimental y obtenida de partículas con superficie modificada y tamaño variable.

Entender el mecanismo que permite obtener materiales con interés específico (por ejemplo, de dimensión reducida o mejor aún con estructura específicamente diseñada), es un objetivo importante para poderlos incorporar en dispositivos que se verían beneficiados con estas propiedades particulares.

La obtención de los materiales por métodos de depósito físico o químico, tiene entre uno de sus objetivos la posibilidad de producirlos controlando el tamaño y la forma. Los métodos electroquímicos permiten una cierta versatilidad, pero la mayor oportunidad está en el estudio de las variables eléctricas involucradas en la obtención del material. En la interfase entre los materiales se encuentra la posibilidad del diseño de nuevas estructuras y agregados atómicos.

1.2 Hipótesis

Es posible describir el mecanismo de formación y la dimensión final de las estructuras nanométricas de óxido de plata, únicamente empleando principios electroquímicos como pH, temperatura, composición, voltaje y tiempo en la interfase sólido-líquido del electrodo de trabajo.

La espectroscopia de impedancias es un mecanismo viable para conocer la mecánica de formación de los materiales.

1.3 Objetivos

1.3.1 General

Analizar las variables que describen los depósitos de plata por métodos electroquímicos, para entender los parámetros que lo definen y explorar la posibilidad de estructurar, por medio de celda electroquímica, óxidos de plata semiconductores nanoestructurados, registrando e interpretando las variables eléctricas y químicas para la obtención de éstos.

1.3.2 Específicos

1. Obtener el óxido de plata por métodos electroquímicos (deposición y estructuración) y electroless, controlando las variables fisico-químicas de la celda como:
 - a) Temperatura.
 - b) Composición.
 - c) Voltaje.
 - d) pH.
 - e) Tiempo.

2. Explorar la posibilidad de formar óxidos de plata semiconductores nanoestructurados empleando las generalidades de los metales válvula.

3. Caracterizar de los materiales obtenidos por:

- a) Difracción de Rayos X.
 - b) Microscopía Electrónica de Barrido.
 - c) EDS.
 - d) Eléctricamente.
 - e) Perfilómetro (análisis dimensional).
4. Explorar la posibilidad de funcionalización de los diferentes óxidos con el propósito de incorporar el material en la construcción de celdas solares.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se presentan las bases de las propiedades de los materiales, principalmente las relacionadas con el efecto del tamaño y de la estructura. En contraste, se presenta un resumen de las propiedades de los materiales volumétricos. Además de abundar en el efecto de la disminución del tamaño en las propiedades eléctricas, ópticas y químicas y el efecto de la periodicidad en las propiedades eléctricas, ópticas y químicas.

2.1 Introducción

El estudio de la ciencia e ingeniería de los materiales incluye: la síntesis, la estructura, las propiedades, la procesabilidad y el rehúso de los materiales. Los aspectos multidisciplinarios de esta temática conducen a borrar las divisiones entre la física, la química y los aspectos de la materia.

Una manera de poner en perspectiva este trabajo y visualizar el área de interés es presentar una clasificación de los materiales. Una de estas, totalmente arbitraria pero útil, consiste en describir 5 grupos de materiales (Tabla 1): metales,

Ingeniería de Materiales						
		Metales	Cerámicos	Polímeros	Semiconductores	Compuestos
Ciencia de materiales (estructura)	Homogéneo T=0K	Cu	SiO ₂	Polietileno	Si	NO APLICA
	Heterogéneo T≠0K	Cable de alta tensión Termopar	Alúmina-SiC (brocas), varicap (supresor de transitorio)	Neumático	Circuito integrado	Concreto reforzado huesos
	Defectos T≠0K	Punto, línea Dislocación, superficie	Centros de color, Iones	solitón	Tipo n y p	Empleado parcial
	Fuera de equilibrio					
	Quánticos Nanoestructuras en 0, 1 ,2 y 3 dimensiones	Rejillas de interferencia. Platino-cianato	Super pilas, super capacitares, fotónica	Poliacetileno, DNA, biomimetica	Artificiales, Óptica activa, Láser, Hall, Fulleréeno	Todos los de arriba

	Propiedades físicas (comportamiento)				
	Ópticas Onda electromagnética-materia	Eléctricas Movimiento de electrones, polarización de electrones	Mecánicas Movimiento atómico	Magnéticas Circulación de electrones	Térmicas Vibraciones de red y movimiento de electrones
Metales	Reflectores	Conductores	Resistentes en tensión y compresión	Dia, para y ferromagnéticos	Conductores
Cerámicos	Transparente activo	Dieléctrico, ferroeléctrico piezoeléctrico	Resistentes en compresión, frágiles	Diamagnéticos ferrieléctricos	Aislantes a conductores efectos termoeléctricos
Polímeros	Transparente a opaco	Dieléctrico	Conformable	Diamagnéticos	Aislantes
Semiconductores	Opacos	Fácil control movimiento de los electrones	Frágiles, resistentes en compresión	Dia y para magnéticos	Efectos termo eléctricos
Compuestos	Sinergia de propiedades, para mejorar su desempeño				
Conceptos macroscópicos	Variable física λ Material: índice de refracción n absorción α	Variable física E Material: conductividad σ polarización P	Variable física ϵ Material: elasticidad E plasticidad γ	Variable física H Material: susceptibilidad μ magnetización M	Variable física θ Material: capacidad calorífica C_v conductividad térmica κ

Tabla 1. Clasificación de los materiales con ejemplos representativos, aplicaciones y propiedades para cada categoría de estos (Elaboración propia).

cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos (Askeland, 2009) y señalar los atributos más importantes que dependen de ellos, en particular la forma en que los nuevos conceptos se desprenden de las descripciones clásicas.

Importantes son las consideraciones ecológicas, de reciclado y el ambiente de operación de los materiales.

En la primera parte de la tabla, en las columnas, se ven los grupos de materiales, usualmente tratados en la ingeniería de los materiales; en los renglones, se ve la estructura de la materia, generalmente tratados en ciencia de los materiales. En las celdas se ven ejemplos de ellos.

En la segunda parte, se ven de manera similar ejemplos de las propiedades de los materiales señalados en la primera parte, con un resumen de las variables físicas microscópicas que usualmente se emplean para describirlas.

2.2 Propiedades de los materiales

El comportamiento de los materiales queda definido por su estructura. A nivel microscópico, la estructura electrónica de un átomo determina la naturaleza de los enlaces atómicos que a su vez contribuye a fijar las propiedades de un material dado. De esta manera, para hablar de las propiedades de los materiales es importante primero entender su estructura.

2.2.1 Estructura de los materiales

La estructura de los átomos afecta los tipos de enlaces que mantienen unidos a los materiales. Estos distintos tipos de enlace afectan en forma directa la aptitud de los materiales en las aplicaciones ingenieriles en el mundo real.

Tanto la composición como la estructura de un material tienen una influencia profunda sobre sus propiedades y su comportamiento, por ello, ingenieros y científicos que estudien y/o desarrollen materiales deben comprender su estructura atómica ya que las propiedades de los materiales se pueden controlar y en realidad se pueden adaptar a las necesidades de determinada aplicación, mediante el control de ellas.

La estructura de los materiales se puede examinar y describir en cinco niveles diferentes:

1. Macroestructura.
2. Microestructura.
3. Nanoestructura.
4. Arreglos atómicos de corto y largo alcance.
5. Estructura atómica (Askeland, 2009).

Los ingenieros y los científicos que se ocupan del desarrollo y las aplicaciones prácticas de materiales avanzados deben comprender la microestructura y la macroestructura de diversos materiales, así como la forma de controlarlas.

La microestructura es la estructura del material a una escala de longitud de ~100 a 1000 nm. La escala de longitud es una longitud o intervalo de dimensiones características dentro de la que se describen las propiedades de un material o los fenómenos que suceden en los materiales. La microestructura comprende propiedades como el tamaño promedio del grano, la distribución de ese tamaño, la orientación de los granos y otras propiedades relacionadas con los defectos en los materiales.

La macroestructura es la estructura del material a nivel macroscópico, donde la escala de longitud es ~>1000 nm. Entre las propiedades que constituyen la macroestructura están la porosidad, los recubrimientos superficiales y las microgrietas internas o externas.

También es importante comprender la estructura atómica y la forma en que los enlaces atómicos producen distintos arreglos atómicos o iónicos en los materiales. La estructura atómica incluye todos los átomos y sus arreglos, que constituyen los bloques estructurales de la materia. A partir de estos bloques estructurales emergen todos los nano, micro y macroniveles de estructura. Las perspectivas obtenidas al comprender la estructura atómica y las configuraciones de enlace de los átomos y moléculas son esenciales para una buena selección de materiales de ingeniería, así como para desarrollar nuevos materiales avanzados.

En el mundo actual hay muchas áreas donde se requieren dispositivos cada vez más pequeños, ligeros, rápidos, portátiles, eficientes, fiables, duraderos y poco costosos. Algunas de estas necesidades han generado bastante interés en la nanotecnología, este término se usa para describir un conjunto de tecnologías que se basan en fenómenos físicos, químicos y biológicos que suceden en la nanoescala (de ~1 a 100 nm) (Askeland, 2009).

2.2.2 Propiedades mecánicas de los materiales

Describen la forma en que un material soporta fuerzas aplicadas, incluyendo fuerzas de tensión, compresión, impacto, cíclicas o de fatiga, o fuerzas a altas o bajas temperaturas.

Las propiedades mecánicas de los materiales dependen de su composición y estructura; así al modificar la composición, naturaleza del enlace, estructura cristalina y/o defectos (tales como dislocaciones, tamaño de grano, etc) de un material, existe una gran influencia sobre la resistencia mecánica y ductilidad de los materiales metálicos.

Existen otros factores que afectan las propiedades mecánicas de los materiales tales como la temperatura: las bajas temperaturas hacen que muchos metales y plásticos se vuelvan frágiles. Las temperaturas bajas contribuyeron a la fragilidad

del plástico que se usó en unos sellos en “O”, causando el accidente del Challenger en 1986 (Vaughan, 1996). De igual forma se ha demostrado que la composición química del acero usado en el Titanic y los esfuerzos asociados con la fabricación y la fragilización de ese acero, al someterlo a temperaturas bajas, fueron factores que contribuyeron a la falla del casco del buque (Hill, 1996). Algunos investigadores han demostrado que también contribuyeron a esa falla remaches débiles y errores de diseño (Gannon, 1995). En muchas de las tecnologías emergentes en la actualidad, se usan materiales diseñados avanzados en tecnologías basadas en propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas, biológicas, etc. En la mayoría de estas aplicaciones, también las propiedades mecánicas del material desempeñan un papel importante. Por ejemplo, una fibra óptica debe tener cierto grado de resistencia para tolerar los esfuerzos que encuentre durante su aplicación. De igual modo, los paquetes electrónicos que se usan para guardar chips o microcontroladores de semiconductores y las arquitecturas de película delgada formada sobre el chip semiconductor deben resistir los esfuerzos encontrados en diversas aplicaciones, así como los que se presentan durante el calentamiento y enfriamiento de los dispositivos electrónicos.

Muchos componentes diseñados con plásticos, metales y cerámicos no sólo deben tener la tenacidad y resistencia adecuadas a temperatura ambiente, sino también a temperaturas relativamente altas y bajas. Con esto podemos decir que las propiedades mecánicas de un material y las de un componente son críticas en muchas aplicaciones en las cuales lo principal en el funcionamiento pueden ser las propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, biológicas u otras más.

Para aplicaciones sujetas a cargas dinámicas, se seleccionan materiales diseñados comparando sus propiedades mecánicas con las especificaciones de diseño y las condiciones de servicio necesarias en el componente. (Askeland, 2009).

Los materiales con la misma composición química y otras propiedades iguales pueden tener propiedades mecánicas muy distintas, dependiendo de su microestructura. Además, los cambios de temperatura, el efecto de posibles defectos introducidos durante las operaciones de maquinado (rectificación, soldadura, corte, etc.), u otros factores, también pueden tener un gran efecto sobre el comportamiento mecánico de los materiales.

También se deben comprender las propiedades mecánicas de los materiales, para que se puedan procesar y obtener formas útiles, empleando técnicas de procesamiento de materiales. El procesamiento de materiales (como por ejemplo el uso de aceros y plásticos para fabricar carrocerías de automóvil), requiere una comprensión detallada de las propiedades mecánicas de los materiales a distintas temperaturas y condiciones de carga. Una de las razones por las cuales los aceros se trefilan, laminan, forjan, extruyen y estampan, igual que muchas otras aleaciones, calentándolas primero a altas temperaturas, es que se vuelven dúctiles a esas temperaturas. De igual modo, se usan cambios favorables en las propiedades de plásticos y vidrios durante su procesamiento para obtener formas distintas (como las fibras ópticas).

2.2.3 Propiedades fisicoquímicas de los materiales

Dependen de la estructura y procesamiento del material. Describen características como color, conductividad eléctrica o térmica, magnetismo y comportamiento óptico, generalmente no se alteran por fuerza que actúan sobre el material. La mayoría de estas propiedades están determinadas por su estructura y arreglos atómicos, así como por la estructura cristalina del material. En este caso nos vamos a centrar en las propiedades electrónicas que son las que nos interesan para el desarrollo del trabajo.

2.2.3.1 Propiedades electrónicas de los materiales

Desde un punto de vista fenomenológico las propiedades electrónicas de los materiales pueden ser de dos tipos, las de los materiales homogéneos que pueden describirse por las ecuaciones de Maxwell y las de las estructuras inhomogéneas que se pueden describir por las ecuaciones de continuidad.

Cuatro elementos sirvieron de base a James Clerk Maxwell, en 1864, para iniciar la síntesis de los fenómenos eléctricos y magnéticos entonces conocidos:

1. El experimento de Oersted (1820) había demostrado la existencia de efectos magnéticos debidos a cargas en movimiento.
2. Los descubrimientos de Faraday (1831) habían puesto de manifiesto que campos magnéticos variables con el tiempo dan lugar a un movimiento de cargas eléctricas en los conductores.
3. La explicación de Faraday de estos fenómenos llamados de inducción había introducido por primera vez en la historia de la física la noción de campo magnético representado por un conjunto de líneas de fuerza.
4. Medio siglo antes, Charles Coulomb (1785) había descrito en forma de ley el modo en que las cargas eléctricas se atraen entre sí.

Las ecuaciones de Maxwell representan una descripción completa y concisa de los campos magnético y eléctrico y pueden sintetizarse en la ley de Gauss para el campo eléctrico y magnético, la ley de Faraday y la ley de Ampère (Serway, 2005).

Ley de Gauss para el campo eléctrico: Establece que el flujo del campo eléctrico (\vec{E}) a través de una superficie cerrada es proporcional a la carga neta (q) encerrada por el volumen encerrado por dicha superficie y la permitividad eléctrica en el vacío (ϵ_0).

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q}{\epsilon_0}$$

Ley de Gauss para el campo magnético: Establece que el flujo del campo magnético (\vec{B}) a través de una superficie cerrada es igual a cero; Dado que este flujo es cero, el equivalente magnético a la carga eléctrica no existe, la unidad magnética más chica es el dipolo magnético.

$$\oint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0$$

Ley de Faraday: Establece que la integral de línea del campo eléctrico a lo largo de un camino cerrado es proporcional a la rapidez con que cambia en el tiempo el flujo magnético a través de una superficie limitada por dicho camino. Un campo magnético cambiante viene acompañado de un campo eléctrico.

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = - \frac{d}{dt} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

Ley de Ampère en forma modificada: La forma modificada de la Ley de Ampère establece que la integral de línea del campo magnético a lo largo de un camino cerrado es proporcional a la suma de dos términos. El primer término contiene la corriente total que atraviesa la superficie limitada por el camino cerrado. El segundo término es la rapidez de variación del flujo de campo eléctrico a través de una superficie limitada por dicho camino. Un campo eléctrico cambiante viene acompañado de un campo magnético.

$$\oint_C \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 \int_S \vec{j} \cdot d\vec{S} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{d}{dt} \int_S \vec{E} \cdot d\vec{S}$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética al vacío.

La ecuación de continuidad viene derivada de dos de las ecuaciones de Maxwell y establece que la divergencia de la densidad de corriente es igual al negativo de la derivada de la densidad de carga respecto del tiempo:

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$$

En otras palabras, sólo podrá haber un flujo de corriente si la cantidad de carga varía con el paso del tiempo, ya que está disminuyendo o aumentando en proporción a la carga que es usada para alimentar dicha corriente. Así, esta ecuación establece la conservación de la carga (Resnick, 2005).

2.3 Materiales electrónicos

Los materiales electrónicos han tenido un papel determinante en el desarrollo de todas las tecnologías basadas en la computación e informática, en modernos dispositivos, en la fabricación de LED's y láseres, en aplicaciones fotovoltaicas, entre otras.

El término “materiales electrónicos” se usa en un sentido genérico ya que incluye materiales que se usan en la microelectrónica y aquellos que se usan en la transmisión de la energía, el aislamiento eléctrico y otras aplicaciones a gran escala.

La Figura 1 presenta una amplia clasificación de algunos de los diferentes materiales electrónicos.

Para seleccionar y utilizar con eficacia materiales para aplicaciones de energía eléctrica y de microelectrónica, primero debemos comprender la forma en que se controlan las propiedades de dichos materiales. También es necesario darse cuenta de que el comportamiento eléctrico de un material está influenciado por su

microestructura y su procesamiento, así como el entorno al cual dicho material está expuesto (Askeland, 2009).

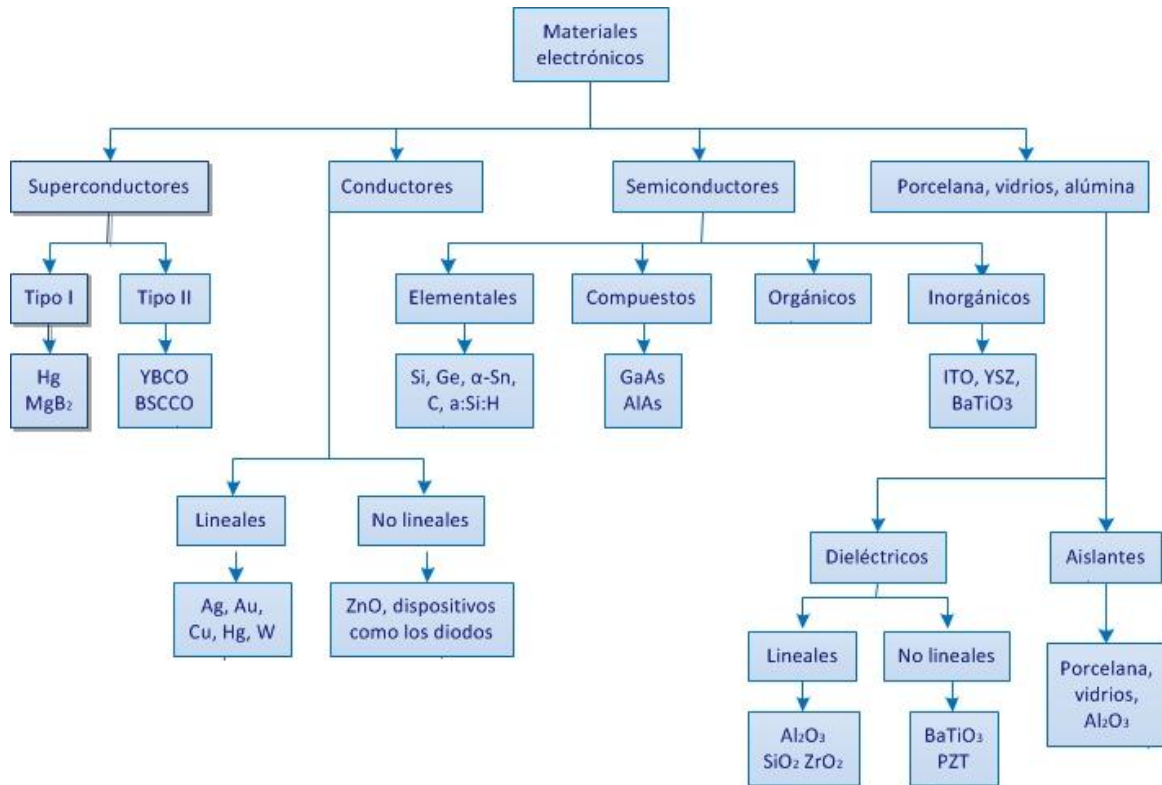


Figura 1. Clasificación de los materiales electrónicos tecnológicamente útiles (Askeland, 2009).

2.3.1 Estructura de bandas en sólidos

La visualización de electrones se puede dar en el espacio físico o en el espacio de la energía; en el espacio físico se puede imaginar al electrón inmóvil o capaz de desplazarse por el medio. En el espacio de energía se puede representar como que pertenece a la banda de conducción o la banda de valencia. Los electrones en

un átomo individual ocupan niveles discretos de energía. Para que la conducción de la electricidad sea posible es necesario que haya electrones que no estén ligados a un enlace determinado (banda de valencia: es el más alto de los intervalos de energías electrónicas o bandas que se encuentra ocupado por electrones en la temperatura de cero absoluto), sino que sean capaces de desplazarse por el cristal (banda de conducción: es el intervalo de energías electrónicas que, estando por encima de la banda de valencia, permite a los electrones tener aceleraciones por la presencia de un campo eléctrico externo y, por tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas; los electrones de un semiconductor pueden alcanzar esta banda cuando reciben suficiente energía, generalmente debido a la excitación térmica). La separación entre la banda de valencia y la de conducción se llama banda prohibida, porque en ella no puede haber portadores de corriente (Chang, 2003). Así podemos considerar tres situaciones:

- Los metales son conductores porque ambas bandas de energía se superponen o porque la banda de conducción está parcialmente ocupada (Figura 2).
- Los aislantes a temperatura ambiente, en los que la diferencia existente entre las bandas de energía es del orden de 6 eV e impide, en condiciones normales, el salto de los electrones a la banda de conducción (Figura 2).
- Los semiconductores a temperatura ambiente, son los materiales con un ancho de energía prohibido del orden de 1 eV, por lo que suministrando energía pueden conducir la electricidad (Figura 2); pero además, su conductividad puede regularse, puesto que aun manteniendo la temperatura constante, por medio de la tecnología y agregando impurezas en el material, se puede variar la conductividad; cosa que no puede hacerse con los metales, cuya conductividad es constante, o más propiamente, poco variable con la temperatura.

En semiconductores y aislantes aparece una banda prohibida o gap por encima de la banda de valencia, seguida de una banda de conducción a energías aún

mayores. En los metales, por el contrario, no hay ningún intervalo de energías prohibidas entre las bandas de valencia y de conducción o la banda de conducción está parcialmente ocupada como se observa en la Figura 2 (Smoot, 2004).

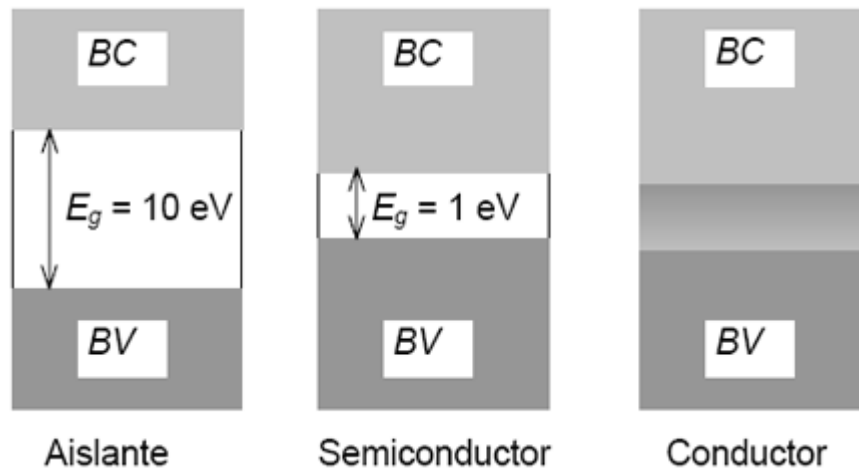


Figura 2. Comparación de los espacios energéticos entre la banda de valencia y la banda de conducción en un aislante, en un semiconductor y en un conductor. En un conductor el espacio energético es prácticamente inexistente, en un semiconductor es muy pequeño y en un aislante es muy grande, por lo que se dificulta la promoción de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (Chang, 2003).

En general, la conductividad eléctrica se representa con el siguiente modelo:

$$\sigma = q(n_e \mu_e + p_h \mu_h)$$

Donde la conductividad eléctrica es σ y tiene unidades de inverso de ohms-metro, q es la constante asociada a la carga del electrón, n_e es la densidad de carga móvil en la banda de conducción correspondiente a portadores negativos (electrones), μ_e es movilidad de los electrones en la banda de conducción, p_h es la densidad de carga móvil en banda de valencia correspondiente a portadores positivos (huecos) y μ_h es la movilidad de las partículas móviles en la banda de valencia.

La baja conductividad eléctrica de semiconductores y aislantes se debe al reducido número de cargas móviles. A muy bajas temperaturas la energía que se aporta para mover una carga de la banda de valencia a la de conducción es muy reducida (Kraus y Fleisch, 2000).

Pese a esto, los aislantes presentan cierta conductividad. Esto se debe a la excitación térmica, que provoca que algunos electrones adquieran suficiente energía como para saltar la banda prohibida y acceder a un estado de la banda de conducción. Una vez que se encuentran en la banda de conducción pueden conducir la electricidad. Además, los estados disponibles o huecos que dejan los electrones en la banda de valencia contribuyen también a la conductividad del material, al permitir cierta movilidad al resto de electrones de la banda de valencia (Neaman, 1997).

2.3.2 Semiconductores

Un semiconductor es una sustancia que se comporta como conductor o como aislante, siendo la conductividad eléctrica, una de sus propiedades físicas más importantes. A temperaturas muy bajas, los semiconductores puros se comportan como aislante. Sometidos a altas temperaturas, mezclados con impurezas (impurificación: adición de un elemento de impureza a un semiconductor intrínseco para cambiar su conductividad; las impurezas donadoras o pentavalentes aumentan el número de electrones libres, mientras que las impurezasceptoras o trivalentes aumenta el número de huecos; la impurificación, convierte un semiconductor intrínseco en un semiconductor extrínseco) o en presencia de luz. La conductividad de los semiconductores puede aumentar de forma espectacular y llegar a alcanzar niveles cercanos a los de los metales. (Pierret, 2002).

2.3.2.1 Semiconductores intrínsecos

Término que se aplica a un material semiconductor tetravalente (con cuatro electrones en su última capa) no impurificado, donde los electrones libres y los huecos se encuentran en igual número y son producidos únicamente por la energía térmica (Figura 3).

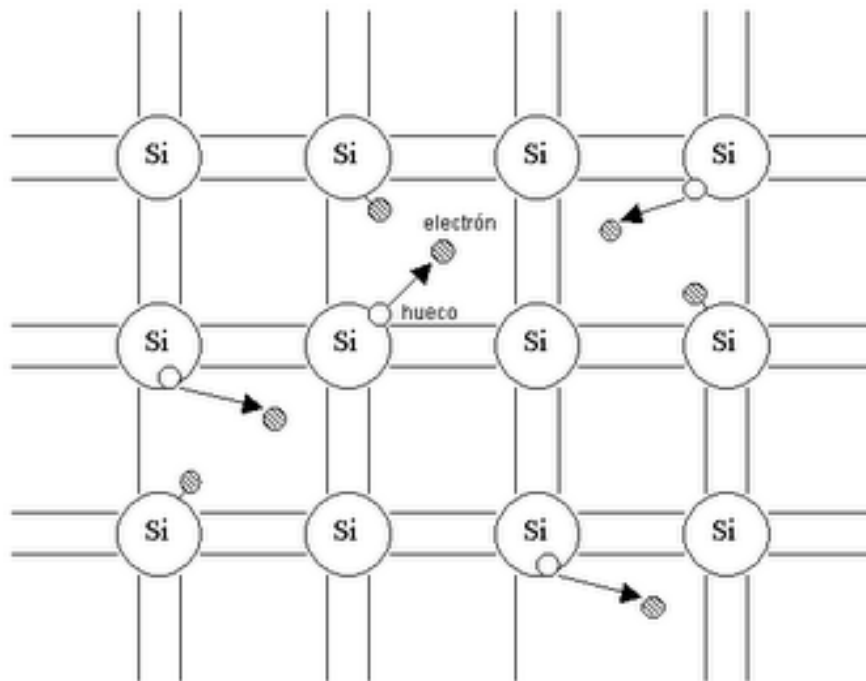


Figura 3. Diagrama de un semiconductor intrínseco (Llinares, 2003).

En un semiconductor intrínseco la separación entre la banda de valencia y la de conducción es tan pequeña que a la temperatura ambiente algunos electrones ocupan niveles de energía de la banda de conducción. La ocupación de estos niveles introduce portadores de carga negativa en la banda superior y huecos positivos en la inferior y como resultado, el sólido es conductor. Un semiconductor, a la temperatura ambiente, presenta, generalmente, una menor conductividad que un metal ya que existen pocos electrones y huecos positivos que actúan como portadores. A medida que aumenta la temperatura se incrementa la población de los niveles en la banda de conducción y el número de portadores se hace mucho mayor, por lo que la conductividad eléctrica también aumenta (Breck, 2006).

2.3.2.2 Semiconductores extrínsecos

Término que se aplica a un semiconductor impurificado en bajas proporciones (el nivel de inclusión de impurezas no debe de ser muy alto: 1 átomo de impurificante activo por cada 10^4 átomos del semiconductor, hasta 1 átomo por cada 10^{11} átomos del material de partida para que sea efectivo) por cada átomo de un donador o de un aceptor que liberan portadores en él (electrones libres si las impurezas introducidas son pentavalentes o huecos si las impurezas son trivalentes), con el objeto de aumentar la conductividad eléctrica del material a la temperatura ambiente (Chang, 2003). Este proceso se denomina impurificación y al semiconductor así obtenido se le llama semiconductor extrínseco (Llinares, 2003).

2.3.2.2.1 Semiconductor tipo n

Un semiconductor tipo n se obtiene llevando a cabo un proceso de impurificación añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de cargas libres (en este caso, negativas).

Cuando el material contaminante es añadido, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor (Figura 4). Este tipo de agente impurificante es también conocido como material donador ya que da algunos de sus electrones (Smoot, 2004).

El propósito de la impurificación tipo n es el de producir abundancia de electrones portadores en el material (Figura 4). Para ayudar a entender cómo se produce un semiconductor tipo n considérese el caso del silicio (Si). Los átomos del silicio tienen una valencia atómica de cuatro, por lo que se forma un enlace covalente con cada uno de los átomos de silicio adyacentes. Si un átomo con cinco electrones de valencia, tales como los del grupo V-A de la tabla periódica (ej.

fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb)), se incorpora a la red cristalina en el lugar de un átomo de silicio, entonces ese átomo tendrá cuatro enlaces covalentes y un electrón no enlazado. Este electrón extra da como resultado la formación de "electrones libres", el número de electrones en el material supera ampliamente el número de huecos, en ese caso los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios. A causa de que los átomos con cinco electrones de valencia tienen un electrón extra que "dan", son llamados átomos donadores. Nótese que el material dopado tipo N generalmente tiene una carga eléctrica neta final de cero (Smith, 2004).

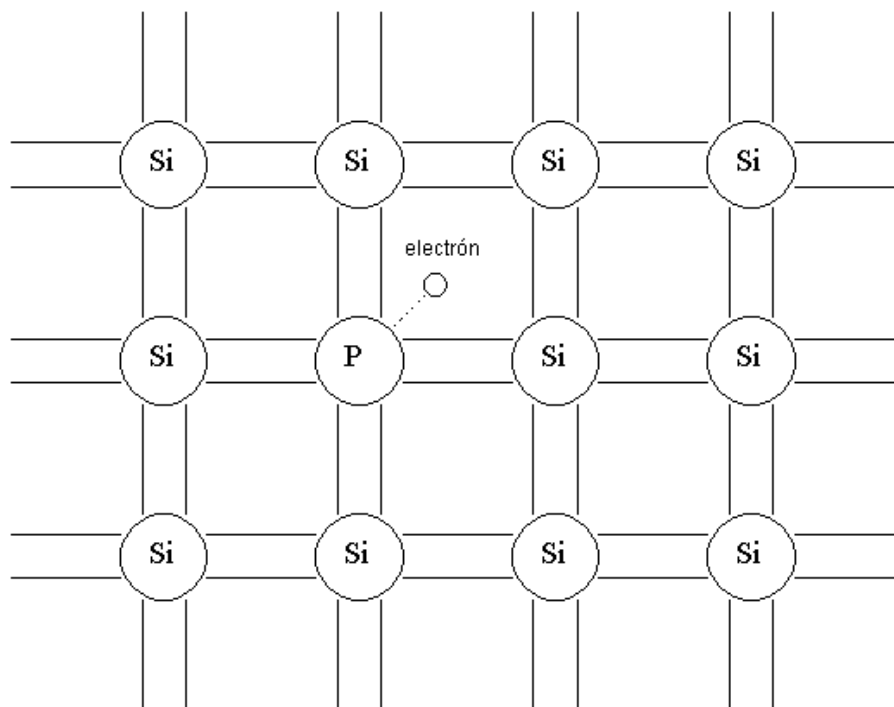


Figura 4. Diagrama de un semiconductor extrínseco tipo n (Llinares, 2003).

2.3.2.2 Semiconductor tipo p

Un semiconductor tipo p se obtiene llevando a cabo un proceso de impurificación química, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder

aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso positivos o huecos).

Cuando el material contaminante es añadido, éste recibe los electrones más débilmente vinculados de los átomos del semiconductor (Figura 5). Este agente impurificante es también conocido como material aceptor y los átomos del semiconductor que han perdido un electrón son conocidos como huecos (en realidad un hueco es un estado dinámico de las cargas móviles, pero esta imagen simple es útil para ilustrar el concepto).

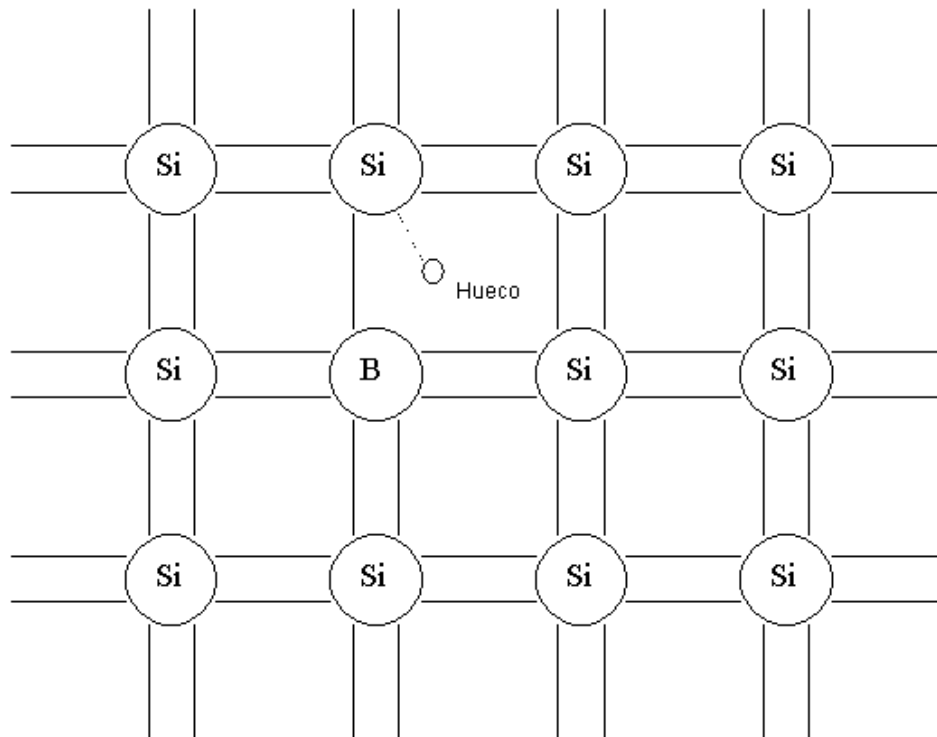


Figura 5. Diagrama de un semiconductor extrínseco tipo p (Llinares, 2003).

El propósito de la impurificación tipo p es el de crear abundancia de huecos (Figura 5). En el caso del silicio, un átomo trivalente (típicamente del grupo III A de la tabla periódica) de los átomos vecinos se le une completando así sus cuatro enlaces. Así que éstos átomos crean los "huecos". Cada hueco está asociado con

un ion cercano cargado negativamente, por lo que el semiconductor se mantiene eléctricamente neutro en general. No obstante, cuando cada hueco se ha desplazado por la red, un protón del átomo situado en la posición del hueco se ve "expuesto" y en breve se ve equilibrado por un electrón. Por esta razón un hueco se comporta como una cierta carga positiva. Cuando un número suficiente de aceptores son añadidos, los huecos superan ampliamente la excitación térmica de los electrones. Así, los huecos son los portadores mayoritarios, mientras que los electrones son los portadores minoritarios en los materiales tipo p (Neaman, 1997).

2.3.3 ITO

El ITO (llamado así por su nombre en inglés: Indium Tin Oxide) es una mezcla de óxido de indio III (In_2O_3) y óxido de estaño IV (SnO_2), en la proporción en masa 90% el primero y 10% el segundo.

La característica principal del ITO es su combinación de conductividad eléctrica y transparencia óptica (en capas delgadas), por ello debe haber un equilibrio entre el espesor del depósito de las películas (conservar la transparencia) y la concentración de portadores de cargas (conductividad del material).

Las películas delgadas de ITO son depositadas en el sustrato por diferentes técnicas de depósito que incluyen vaporización.

Actualmente, el óxido de estaño-indio es el material dominante para las aplicaciones conductoras transparentes. Sin embargo, la relativa escasez de indio unida a la creciente demanda ha incrementado considerablemente los costes en los últimos cinco años. Además de este problema económico, el óxido de estaño indio tiene una optimización óptica limitada y una pobre flexibilidad mecánica, lo que dificulta su utilización en algunas aplicaciones como los diodos emisores de luz orgánica (OLED) y dispositivos fotovoltaicos orgánicos (Ginley, 2010).

2.3.3.1 Características y recomendaciones

Presenta alta transparencia desde UV hasta NIR.

Buena conductividad con carga reducida de la superficie del sustrato.

No se presentan capas de pasivación por SiO_2 bajo los recubrimientos de ITO.

El solvente recomendado para la limpieza del portaobjetos con ITO es el alcohol isopropílico (evitar contacto prolongado porque se puede disolver la barra colectora, si estuviera presente).

No usar soluciones alcalinas; comúnmente se usan soluciones diluidas de NaOH para configurar el diseño ITO.

No usar ácidos, ni siquiera agentes débilmente ácidos, porque se averiará de forma definitiva e irreparable el revestimiento de ITO.

El calentamiento por resistencia eléctrica podría dañar el recubrimiento, por lo tanto para esta aplicación usar voltajes bajos. (SPI, 2011)

El tamaño del sustrato de ITO usado es de 25 x 75 mm (1.1 mm espesor). Portaobjetos para microscopio óptico sin pulir con resistencia de hoja 8-12 ohms. Espesor de la película de ITO (120-160 nm) y transmitancia óptica nominal mayor al 83%.

2.4 Síntesis de los materiales

Para hablar de la síntesis de los materiales, es importante saber que entre ellos pueden darse o no reacciones espontáneas según su potencial redox, como se muestra en la Figura 6.

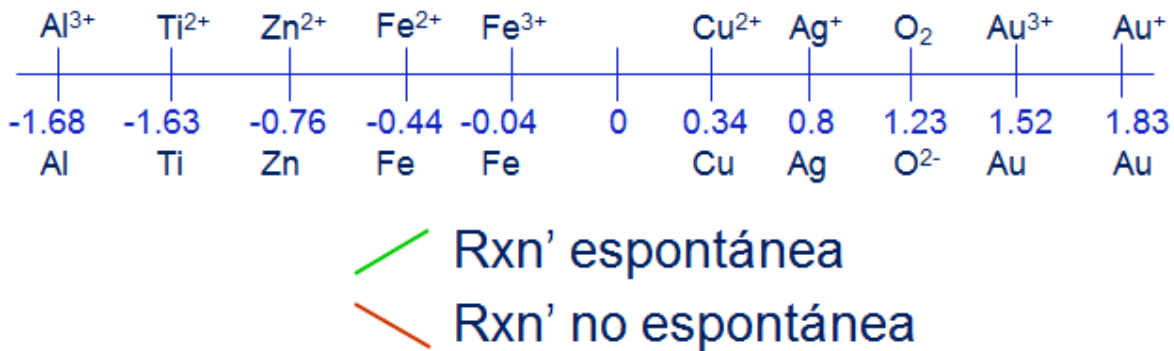


Figura 6. Tabla de los potenciales redox de algunos elementos significativos (Elaboración propia).

El concepto de potencial químico es el fundamento para establecer los criterios de equilibrio entre las fases de las sustancias. Es el parámetro que está relacionado con la energía libre de Gibbs y constituye la fuerza impulsora de las transformaciones físicas.

2.4.1 Potenciales y potencioestatos

Tres conceptos preliminares pueden ayudar a entender el uso de los potencioestatos, además de recordar que, la energía potencial electrostática medida en eV y el potencial medido en V son numéricamente idénticos y cambian en dirección contraria.

El primer concepto es la escala absoluta de potencial que es diferente entre la escala física y la escala electroquímica de éste.

La escala física de potencial define al cero como el potencial de un electrón libre (sin dependencia con algún átomo) con energía cinética cero (Figura 7), mientras que la escala electroquímica se define en relación a sistemas químicos, los más comunes son el electrodo de referencia de hidrogeno (Standard Hydrogen

Electrode, SHE) y el electrodo saturado de calomel (Saturated Calomel Electrode, SCE); en relación a éstos es que se definen los potenciales de equilibrio de metal y su ion metálico, que define la escala de potenciales de electrodo de referencia, como se ve en la Tabla 2.

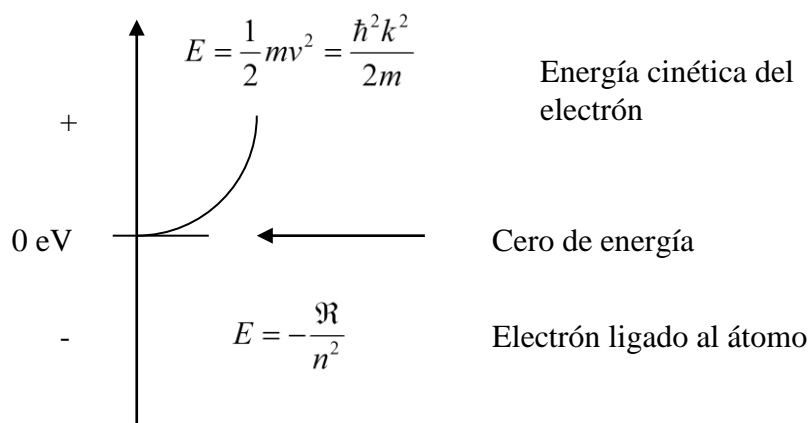


Figura 7. Escala física de potencial (Elaboración propia).

Siguiendo el trabajo de Sergio Trasatty, donde estudia el ciclo de Born-Haber para un sistema genérico, determina:

$$E(M^{z+}/M)(\text{abs}) = (\Delta_{\text{at}}G^\circ + \Delta_{\text{ion}}G^\circ + \alpha_{M^{z+}}^S)/zF$$

que para el caso del electrodo de hidrogeno a temperatura estándar da:

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)(\text{abs}) = (\Delta_{\text{at}}G^\circ + \Delta_{\text{ion}}G^\circ + \alpha_{\text{H}^+}^{\circ,S})/F$$

que en solución acuosa y con los números de la Tabla 3 es:

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)_{\text{H}_2\text{O}}(\text{abs}) = (4.44 \pm 0.02) \text{ V} \quad \text{at } 298.15 \text{ K}$$

	Escala electroquímica	Escala física
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li(s)}$	-3.0401	-1.399
$\text{Ca}_2^+ + 2\text{e}^- = \text{Ca(s)}$	-2.868	-1.572
$\text{Mg}_2^+ + 2\text{e}^- = \text{Mg(s)}$	-2.372	-2.068
$\text{Al}_3^+ + 3\text{e}^- = \text{Al(s)}$	-1.66	-2.78
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$	0.0000	-4.44
Electrodo de referencia de hidrógeno (SHE)	0.0000	-4.44
Electrodo saturado de calomel (SCE)	+0.24	-4.68
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag(s)}$	+0.7996	-5.2396
$\text{Pt}_2^+ + 2\text{e}^- = \text{Pt(s)}$	+1.188	-5.628
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au(s)}$	+1.83	-6.27

Tabla 2. Comparación de los valores de potencial de la escala electroquímica y física (Elaboración propia).

$\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{H}$	$\Delta_{\text{at}}G^0 = 203.30 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}$	$\Delta_{\text{ion}}G^0 = 1313.82 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{H}^+ (\text{vacío}) \rightarrow \text{H}^+ (\text{agua})$	${}^{\circ}\text{H}^+ = -(1088 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$
Potencial de carga cero del Hg	$E_{\sigma=0}(\text{SHE}) = -(0.192 \pm 0.001) \text{ V}$
Función trabajo del Hg	$\phi = (4.50 \pm 0.02) \text{ eV}$
E^0 de la celda	$E^0_{16} = -(0.0559 \pm 0.0002) \text{ V}$
Diferencia de potencial de contacto	$\Delta \text{Hg H}_2\text{O } \psi = -(0.248 \pm 0.001) \text{ V}$

Tabla 3. Valores requeridos para calcular el potencial absoluto del electrodo de referencia de hidrógeno en agua a 298.15 K (Elaboración propia).

Con esta información es posible averiguar el potencial de referencia de otros materiales (Trasatty, 1986). Por ejemplo, si se prepara una celda con un electrolito particular y se introduce un electrodo de referencia y un metal, es posible

determinar la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el metal por medio de un voltímetro de alta impedancia (Figura 8).

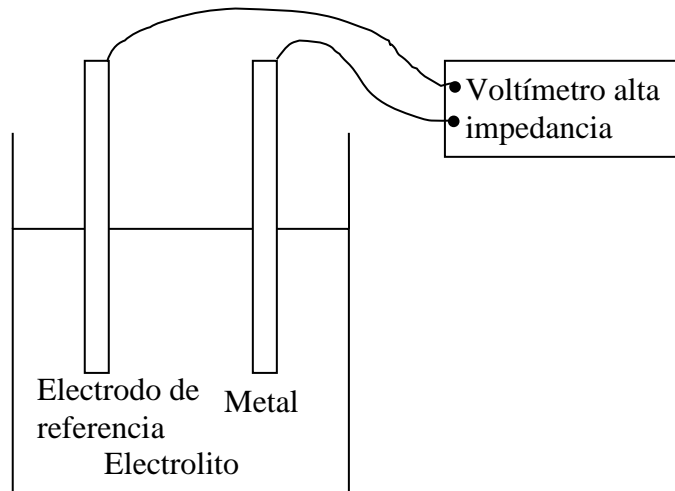


Figura 8. Esquema que representa la forma de encontrar el potencial de referencia de diversos metales (Elaboración propia).

El voltaje medido es una función de los materiales (electrodo de referencia y metal) así como de la composición del electrolito, la presión y la temperatura como lo expresa la ecuación de Nernst:

$$E_{red} = E_{red}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

donde: E_{red} es el potencial de reducción de la media celda a la temperatura y composición de interés, E_{red}^0 es el potencial de reducción de la celda normal (reportado en tablas), R es la constante de gas ideal: $R = 8.314\,472(15)$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, T es la temperatura en escala absoluta, α es la actividad química para la especie de interés en el electrolito: α_{red} es la reductora y α_{ox} es la oxidante (en general $\alpha_x = \gamma_x c_x$, donde γ_x es el coeficiente de actividad de la especie x , como el coeficiente de actividad tiende a la unidad a bajas concentraciones las

actividades en la ecuación frecuentemente se reemplazan por la concentración), F es la constante de Faraday (el número de coulombs por mol de electrones: $F = 96485.3399 \text{ C mol}^{-1}$) y z es el número de moles de electrones transferidos en la celda de reacción.

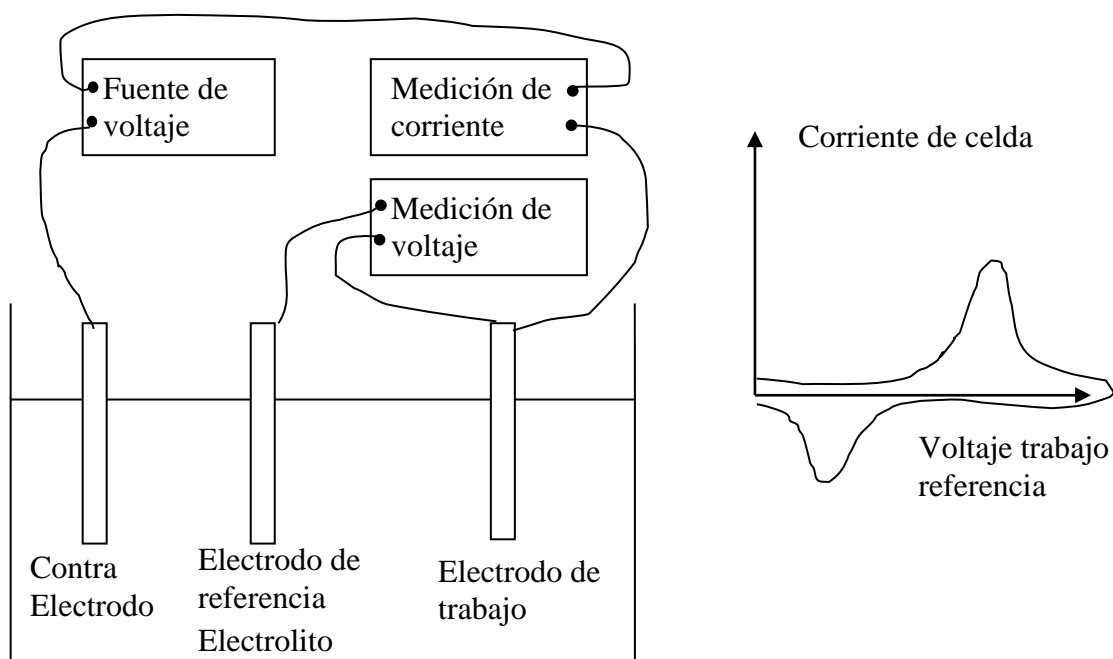


Figura 9. Muestra la conexión de un sistema reversible (Elaboración propia).

Finalmente los voltamogramas se entienden de la siguiente manera: si se tiene una celda con tres electrodos, el de trabajo (donde suceden las reacciones de interés), el de referencia (fijo al potencial del electrolito, puede estar en cualquier región del electrolito, en general se procura que este entre los electrodos ya que los cambios de voltaje suceden cerca de las superficies de los electrodos de trabajo y el contra electrodo) y finalmente el contra electrodo que permite el acceso de la carga desde el exterior, se tiene un sistema reversible (Figura 9) donde un parámetro importante es la velocidad de cambio de voltaje (se debe entender que la fuente de voltaje entre el contra electrodo y el electrodo de trabajo

es la que se modifica, pero se mide el voltaje entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo). Es por esto que usualmente se indica el voltaje en el eje horizontal como voltaje SCE o SHE (Trasatty, 1986).

La corriente indica los procesos en los electrodos. Si el voltaje aplicado positivo produce una corriente de iones metálicos positiva, entonces al aumentar el voltaje se tiene un aumento de voltaje y el máximo se llama potencial de reducción, un aumento subsecuente de voltaje produce una disminución de la corriente por el agotamiento de la concentración de iones en la interfase con el electrodo de trabajo. Al cambiar la dirección de cambio del voltaje también se tiene un mínimo en la corriente que indica una reoxidación del producto y también disminuye la corriente al continuar cambiando el voltaje. La corriente pico está relacionada con la velocidad de cambio del voltaje por medio de la ecuación de Cottrell:

$$i = \frac{nFAc_j^0\sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi}}$$

donde i es la corriente en A, n es el número de electrones (para reducir/oxidar una molécula del ion j , F es la constante de Faraday = 96,485 C/mol, A es el área del electrodo en cm^2 , C_j^0 es la concentración inicial del ion j en mol/cm^3 , D_j es el coeficiente de difusión para la especie j en cm^2/s y t es el tiempo en s (Trasatty, 1986).

2.4.2 Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso electroquímico que nos permite la preparación de depósitos sobre la superficie de materiales conductores. Es muy usado de manera comercial ya que es una técnica escalable a nivel industrial (Breck, 2006).

2.4.2.1 Electrodeposición por celda electroquímica

El agua (destilada o desionizada) es un mal conductor de la electricidad, del mismo modo que lo son los cristales iónicos de las sales. Sin embargo, si los juntamos (al disolverlos en agua), se produce un conductor excelente. Toda sustancia que produce iones al estar en solución recibe el nombre de electrolito.

Para construir una celda, deben insertarse dos electrodos conductores en la solución, uno que libere los electrones y otro que los reciba continuamente como se muestra en la Figura 10. En la solución, los iones transportan la corriente entre los electrodos (Choppin, 2005).

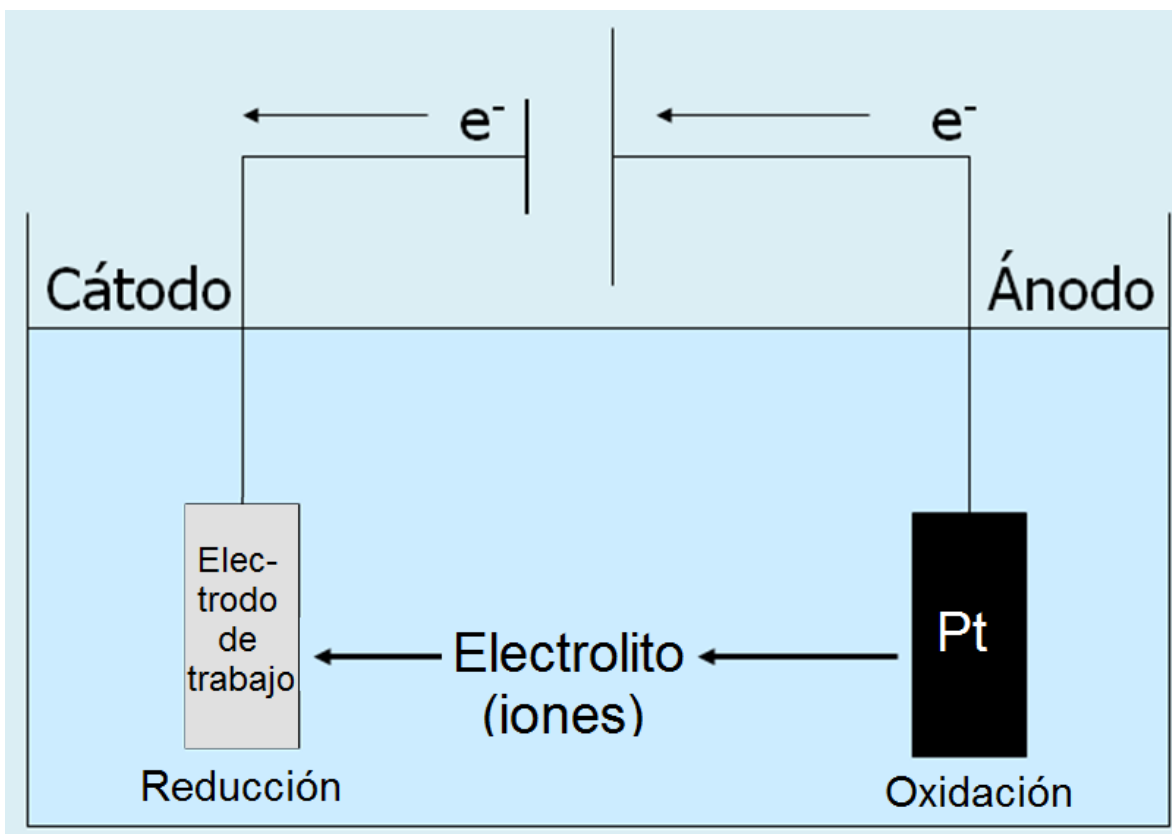


Figura 10. Diagrama de la celda electroquímica (Elaboración propia).

En un electrodo, los electrones que ingresan son transferidos a alguna especie, lo cual constituye un proceso de reducción; el electrodo donde esto ocurre es el cátodo y la reacción es: $M^{n+} + e^- \longrightarrow M^{(n-1)+}$.

En el otro electrodo, alguna especie libera electrones que entonces transporta el electrolito en forma continua; esto es una oxidación y el electrodo donde se efectúa recibe el nombre de ánodo y la reacción es: $M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$.

Cuando se suministra energía a la celda, ésta recibe el nombre de celda electrolítica.

2.4.3 Electroless

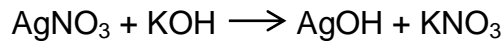
Históricamente, la chapa de plata se utiliza para proporcionar una versión más barata de artículos que podrían ser de plata, incluyendo vajilla y candelabros.

Para aplicaciones menos exigentes en la electrónica, la plata es a menudo utilizada como un reemplazo barato para el oro. Aunque la plata es mejor conductor que el oro, ésta se oxida y por lo tanto el oro es mejor para los contactos. Sin embargo, una gran variedad de capacitores se consideran de la máxima calidad cuando tienen placas de chapado en plata.

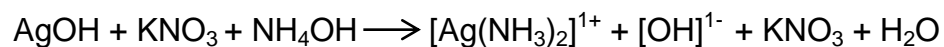
Un método que se utiliza a menudo es el de Tollens, sobre todo en la fabricación de espejos o algunos capacitores.

Éste es un método químico autocatalítico usado para depositar una capa de plata, en un material no conductor (por ejemplo vidrio). El proceso requiere de un agente reductor (que cederá los electrones), el cual reacciona con los iones del metal depositándolo.

Usando este método, la reacción final se puede producir mediante la colocación de los reactivos de Tollens (AgNO_3 y KOH) en un vaso de precipitado y obtenemos:



Posteriormente, se procede a calentar (sin que llegue a ebullición) con agitación y se le añade hidróxido de amonio hasta que la solución se vuelva transparente para que se dé la reacción:



Una vez que la solución está transparente, se le agrega el aldehído (usualmente glucosa o dextrosa), sin dejar de calentar o agitar; después de un rato se lleva a cabo la siguiente reacción:



Y el depósito de plata está hecho.

2.4.4 Mecanosíntesis

La mecano-síntesis está considerada actualmente como una técnica muy útil para el procesamiento y producción de una diversidad de nuevos materiales, tanto metálicos como no metálicos. Hace 30 años Benjamín (Benjamín, 1970) y Koch (Koch, 1989) desarrollaron esta técnica con éxito para la producción de súper aleaciones reforzadas basadas en Ni y Fe, las cuales son usadas para aplicaciones en la industria aeroespacial. A partir de esos trabajos iniciales, la mecano-síntesis ha recibido mucha atención de diversos grupos de investigación básica y aplicada debido a la posibilidad de producir y estudiar nuevos materiales con propiedades físicas diferentes a las de los materiales convencionales.

La mecanosíntesis es una técnica basada fundamentalmente en reacciones en estado sólido, lo cual significa que los procesos involucrados en la evolución de la microestructura ocurren sin salir de la fase sólida; por tanto, no requiere pasar por los puntos de fusión de los elementos participantes de la reacción. En términos prácticos, esto también significa una reducción de costos frente a los procedimientos usuales que involucran cambios de estado. Las reacciones sólidas, producidas mediante esta técnica, corresponden a procesos difusivos a escala atómica inducidos por las condiciones locales de presión y temperatura que se generan en la microestructura de las partículas debido a la generación de defectos cristalinos y a la acumulación de tensión en la red cristalina producida durante el proceso de aleación mecánica.

Durante la última década, la mecanosíntesis ha adquirido relevancia como una técnica para la preparación de aleaciones metálicas, compuestos intermetálicos, partículas compuestas metálicas (compositos), materia nanoestructurada y materiales amorfos (Weeber, 1988). También ha mostrado ser una técnica capaz de sintetizar una variedad de fases de aleaciones fuera del equilibrio termodinámico; ya sea, partiendo de una mezcla de polvos elementales o de prealeaciones en forma de polvo.

Entre las fases sintetizadas fuera del equilibrio termodinámico se incluyen:

1. Soluciones sólidas supersaturadas.
2. Fases metaestables cristalinas y cuasicristalinas.
3. Fases nanoestructuradas.
4. Aleaciones amorfas.

Estas posibilidades ocurren debido al repetitivo aplanamiento, fraccionamiento y soldadura en frío de las partículas presentes en una mezcla inicial (en polvo) por la acción de balines en un equipo de alta energía (Figura 11).



Figura 11. Muestra el equipo de mecano-síntesis de alta energía y el contenedor con los balines donde se colocan las muestras para procesar (Elaboración propia).

El proceso de mecano-síntesis puede dividirse principalmente en dos fases: la primera fase corresponde a la etapa de deformación plástica en donde se generan las interfaces y una estructura tipo laminar de las partículas. En esta etapa, las partículas pueden desarrollar, en algunos casos, estructuras nanométricas debido al continuo proceso de trituración y refinamiento de las mismas. La segunda fase del proceso se inicia a partir de las interfaces, cuando al interior de la microestructura se generan las condiciones locales de presión y temperatura para la activación de la reacción de estado sólido. Esto se muestra en la Figura 12.

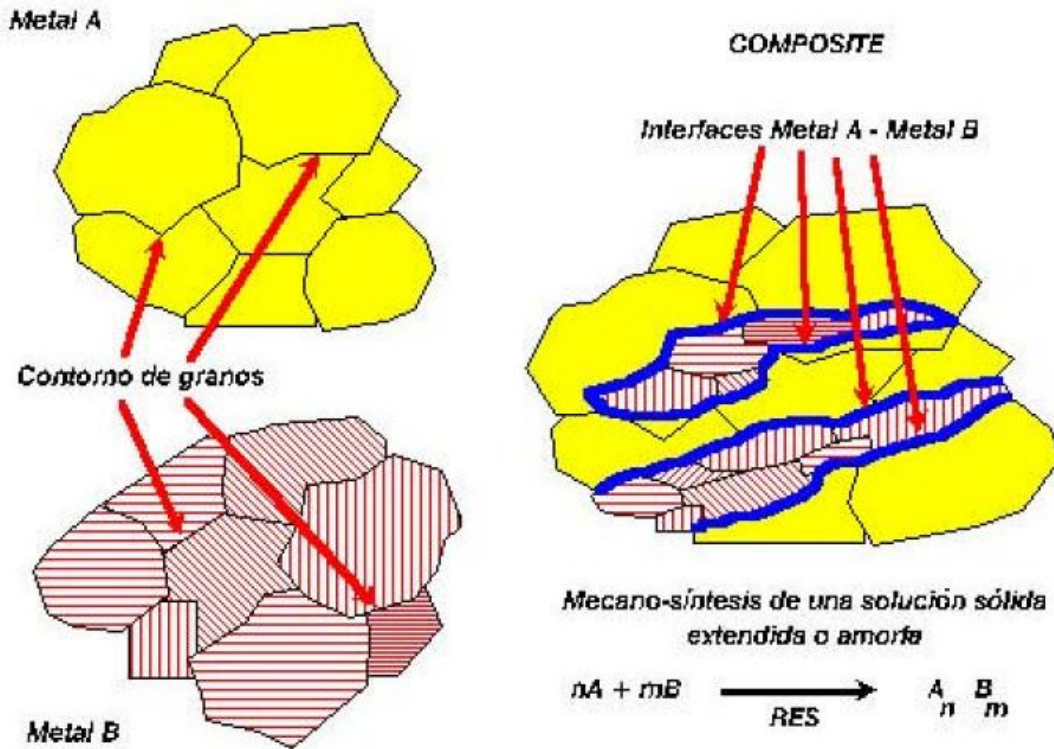


Figura 12. Representación esquemática de la formación de las partículas compuestas cuando se parte de una mezcla inicial de polvos elementales A y B (Dávila, 2007).

2.5 Caracterización de los materiales

2.5.1 Espectroscopia de impedancia (ES)

Hacia fines de la Segunda Guerra Mundial, se dio una tendencia hacia la tecnología de estado sólido, alejándose de soluciones acuosas corrosivas, lo que era inevitable en ingeniería electroquímica. Por consiguiente, la caracterización de sistemas con las interfaces sólido-sólido o sólido-líquido, (implicando los conductores iónicos-sólidos y funcionando, a menudo bien, a temperatura

ambiente), se ha convertido en una preocupación importante de la electroquímica y de científicos de los materiales.

La espectroscopia de impedancia (ES) es relativamente una nueva técnica y de gran alcance para caracterizar muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces con electrodos en sistemas y procesos electroquímicos. Frente a otras técnicas presenta la ventaja de que no es destructiva y puede ser utilizada para investigar la dinámica de la carga latente o móvil tanto en el seno de la disolución como en la superficie de contacto de cualquier clase de sólido o material líquido: iónico, semiconductor, una mezcla de electrónico-iónico e incluso aislantes (dieléctricos) con constantes de tiempo del orden de minutos hasta microsegundos (Barsoukov, 2005).

Está basada en la posibilidad de separar las diferentes contribuciones a la respuesta de impedancia de un material, mediante la medición de dicha respuesta en un intervalo amplio de frecuencias. A muy bajas frecuencias, en las que todos los procesos de polarización contribuyen a la impedancia, el valor total de ésta corresponde a la suma de todos los procesos.

A medida que la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos (con una constante de tiempo t más grande), dejan de ser capaces de seguir al campo y, por tanto, dejan de contribuir al valor total de la impedancia. A altas frecuencias, sólo los procesos con una dinámica muy rápida subsisten. Cuando un proceso deja de seguir al campo, se dice que ocurre una dispersión, y además de tener una frecuencia característica, puede ocurrir también que tenga un carácter bien definido. En muchos casos, el carácter de la dispersión puede ser de gran ayuda para el estudio del proceso de polarización que se investiga.

Las técnicas de barrido de salto de potencial, normalmente colocan a los electrodos en condiciones alejadas del equilibrio, en cambio, los métodos de impedancia se basan en la perturbación del electrodo con una señal alterna de pequeña magnitud permitiendo realizar medidas en el equilibrio o estado estacionario. La perturbación puede aplicarse a la velocidad de convección del

electrodo, intensidad de la luz, corriente aplicada, pero en este caso sólo se realiza sobre el potencial aplicado, además esta perturbación ha sido exclusivamente sinusoidal de la forma: $V_t = V_o \text{sen}(2\pi ft)$ donde V_t es el voltaje aplicado a un determinado tiempo t , V_o es la amplitud máxima del voltaje y f es la frecuencia en Hz. La respuesta en corriente obtenida también es sinusoidal a la misma frecuencia pero desplazada en fase: $I_t = I_o \text{sen}(2\pi ft + \Phi)$ donde I_t es la corriente a un determinado tiempo t , I_o es la amplitud de la corriente y Φ es el desplazamiento de fase de la corriente frente al voltaje aplicado.

La impedancia se define de manera análoga a la resistencia en el caso de un circuito de corriente continua como: $Z = V_t / I_t$ y a partir de esta definición, se observa que la impedancia tiene una magnitud $Z_o = V_o / I_o$ y una fase Φ , y en notación compleja tiene la forma: $Z = Z_o (\cos\Phi + j\text{sen}\Phi) = Z' + jZ''$ donde $j = (-1)^{1/2}$, Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia.

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se suelen representar principalmente de dos formas: mediante los diagramas de Nyquist o Bode, usando su carácter vectorial. En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria de la impedancia frente a la real; éstos son muy útiles para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples en el plano complejo. Pero la información que presentan no es completa puesto que no se puede saber la frecuencia a la que se midió el valor de impedancia, por lo que habría que etiquetar los datos con los valores de frecuencia a la que se han obtenido. Por su parte, el diagrama de Bode suele representar el ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia frente al logaritmo de frecuencia, aunque a veces se representa el logaritmo de las partes real e imaginaria frente al logaritmo de la frecuencia, en cualquier caso, en el diagrama Bode si que se representa toda la información obtenida mediante las medidas de impedancia (McDonald, 2003).

El tratamiento de los datos obtenidos se puede realizar de dos formas: obteniendo la ecuación de la función de transferencia a partir de la información de los

procesos involucrados o bien, mediante la obtención de un circuito equivalente que reproduzca el espectro de impedancia obtenido durante el experimento. Estos circuitos están formados por elementos eléctricos como resistencias, condensadores, etc. que reproducen el comportamiento de los procesos reales como la resistencia del electrolito entre los electrodos de referencia y trabajo, la doble capa que se forma en la interfase electrodo-disolución o la transferencia de carga que ocurre durante un proceso farádico. Los valores de impedancia de algunos elementos y combinaciones de elementos empleados en los circuitos equivalentes se muestran en la Tabla 4 y el diagrama Nyquist de algunos de ellos se pueden observar en la Figura 13.

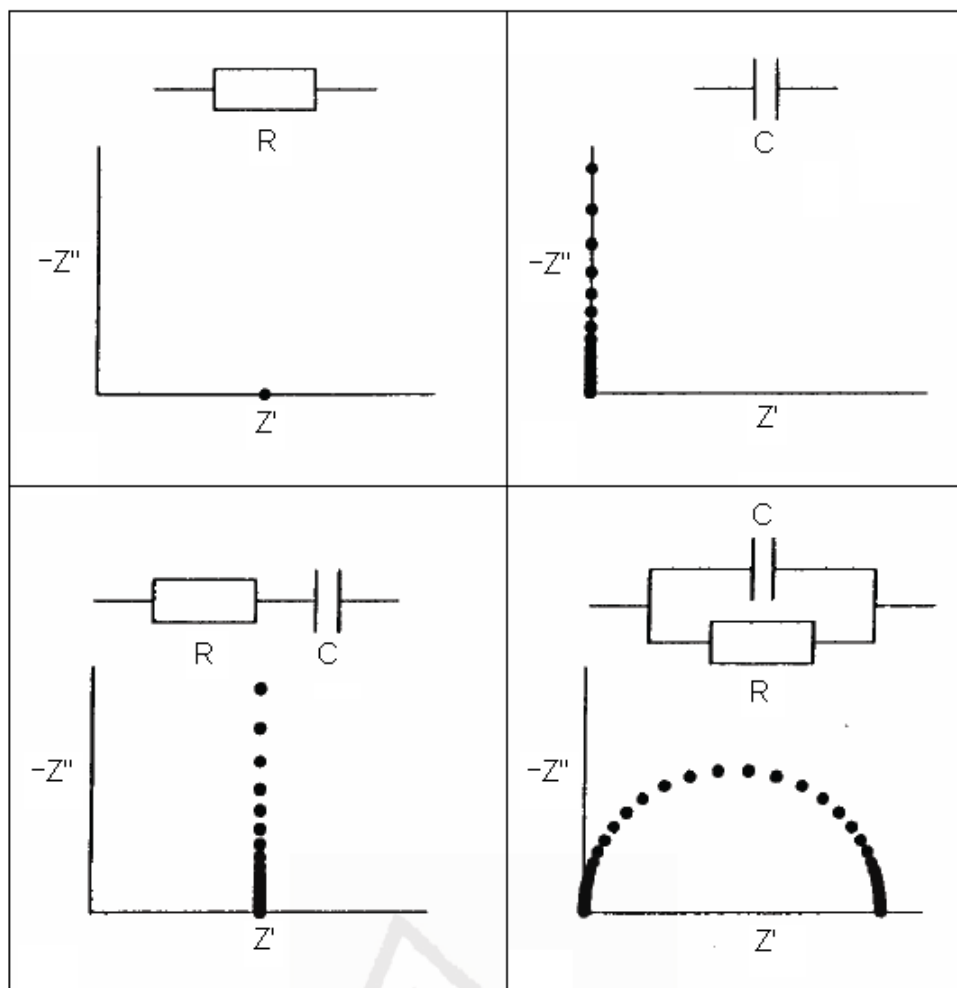


Figura 13. Diagrama Nyquist de distintos elementos y combinaciones de elementos en circuitos equivalentes (Arias, 2007).

Elemento	Impedancia
Resistencia	R
Condensador	$\frac{1}{2\pi f \cdot C} j$
Inductor	$2\pi f \cdot L j$
Resistencia + condensador en serie	$R - \frac{j}{2\pi f \cdot C}$
Resistencia + condensador en paralelo	$\left(\frac{1}{R} - \frac{2\pi f \cdot C}{j}\right)^{-1}$
Warburg infinito (Control por difusión)	$\frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O C_O^*}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R^*}} \right) (\omega)^{-1/2} (1 - j)$
Warburg finito (Difusión limitada)	$\frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O C_O^*}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R^*}} \right) (\omega)^{-1/2} (1 - j) \tanh \left(\delta \left(\frac{j\omega}{D} \right)^{1/2} \right)$
Elemento de fase constante	$\frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha}$

Tabla 4. Valores de impedancia de algunos elementos y combinaciones de elementos empleados en los circuitos equivalentes. Siendo D_O y D_R los coeficientes de difusión y C_O^* y C_R^* las concentraciones en el seno de las especies oxidada y reducida, A el área del electrodo, F la constante de Faraday, n el número de electrones, D un valor medio del coeficiente de difusión y α un exponente de valor menor de 1 en el caso de elemento de fase constante (Arias, 2007).

La Figura 14a muestra el diagrama Nyquist para una celda electroquímica en la que se produce una reacción farádica no controlada por transferencia de materia. Como se puede observar, el circuito equivalente consiste en una resistencia R_e ,

correspondiente a la resistencia del electrolito en serie con la combinación en paralelo de un condensador C_{dl} , correspondiente a la carga de la doble capa y una resistencia R_{ct} que corresponde a la impedancia farádica en este caso. Al tener en cuenta el proceso de difusión, el diagrama Nyquist se hace más complejo como se observa en la Figura 14b apareciendo en la zona de bajas frecuencias una zona prácticamente lineal con una pendiente cercana a 45° (Arias, 2007).

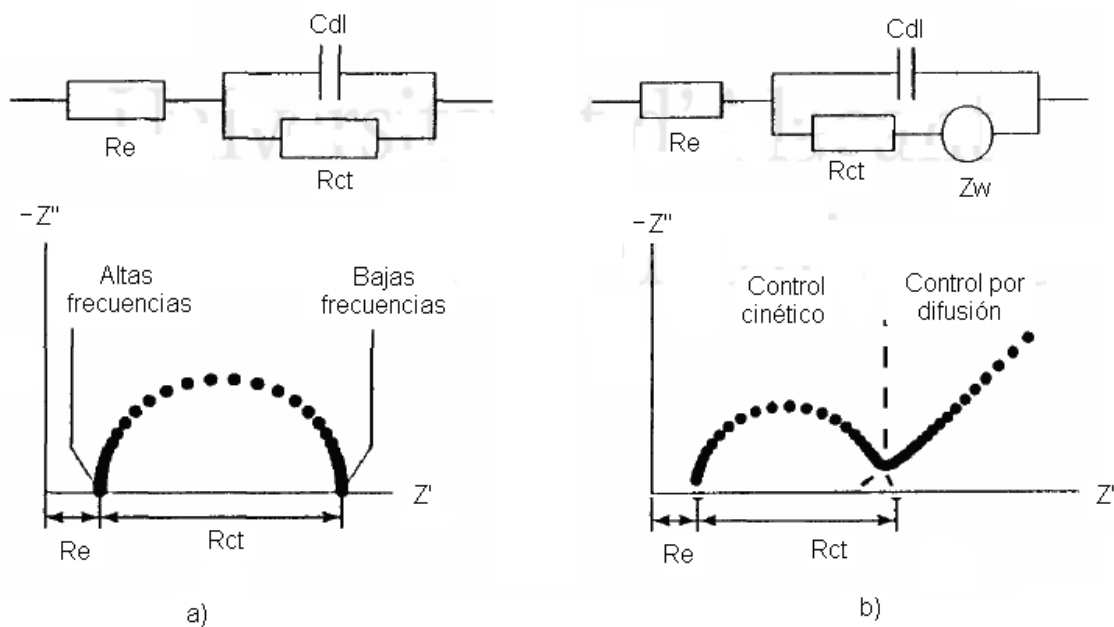


Figura 14. Diagrama Nyquist y circuito equivalente de una celda electroquímica a) sin difusión y b) con difusión (Arias, 2007).

2.5.1.1 Resultados de la espectroscopia de impedancias

Las curvas de impedancia como función de la frecuencia son suficientemente sensibles para evidenciar el estado de la celda electroquímica, por supuesto de manera indirecta, los resultados son variables eléctricas que se tienen que relacionar de manera especulativa con los fenómenos químicos. La experiencia y la exploración de sistemas similares permiten definir y entender algunos de sus

resultados. Aquí se emplean para identificar los fenómenos fisicoquímicos en el depósito y la formación de estructuras de plata.

Al aplicar un estímulo eléctrico a una estructura heterogénea se tiene una respuesta en forma de variables eléctricas que se conforma por varios fenómenos microscópicos; a) transporte de electrones y huecos a través de conductores homogéneos, b) transporte de electrones y huecos en las interfaces hacia o desde especies neutras o cargadas y que estas pueden ser móviles o fijas, presentes en los materiales o generados durante los procesos eléctricos o incluso tomados del ambiente c) transporte de iones o clusters por mecanismos eléctricos o de difusión. De manera fenomenológica el movimiento direccional de la carga eléctrica se contabiliza por la corriente eléctrica y todo el dispositivo puede ser representado por una impedancia. Esta impedancia cuando incluye reacciones químicas puede cambiar con el tiempo e incluir los detalles estructurales de los materiales y sus defectos. El efecto de heterogeneidades en las interfaces es particularmente importante para definir el comportamiento de la estructura y las variaciones en la composición y la presencia de materiales extraños puede ser determinante para entender el efecto de las interfaces.

En este trabajo el estudio fenomenológico de las variables eléctricas se realiza por medio de la definición de un voltaje variable en el tiempo de manera cosenoidal con amplitud, frecuencia y fase conocidas y midiendo la variación de la amplitud y de la fase causados por la estructura analizada en el intervalo de 0.1 Hz a 100 kHz.

2.5.1.2 Electroquímica e impedancia

El transporte de carga eléctrico se puede visualizar por medio de las ecuaciones de densidad de corriente y las ecuaciones de continuidad (Ecuaciones de Nernst-Planck):

$$\mathbf{J}_- = q\mu_n n \mathbf{E} + qD_n \nabla n + Q_N \mu_N N \mathbf{E} + Q_N D_N \nabla N = \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_N$$

$$\mathbf{J}_+ = q\mu_p p \mathbf{E} - qD_p \nabla p + Q_p \mu_p P \mathbf{E} - Q_p D_p \nabla P = \mathbf{J}_p + \mathbf{J}_p$$

$$\mathbf{J}_{TOTAL} = \mathbf{J}_- + \mathbf{J}_+$$

Donde las variables son \mathbf{J} densidad de corriente, de las partículas positivas, negativas y total como lo indica el subíndice μ representa la movilidad de electrones, iones negativos, huecos y iones positivos como lo indica el subíndice n , N , p y P respectivamente. Las etiquetas anteriores se emplean también para identificar la densidad de particular cargadas. El campo eléctrico representa los efectos de deriva y los gradientes en la densidad de concentración indican los efectos difusivos a la corriente eléctrica.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - R_n + \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_n$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = G_N - R_N + \frac{1}{Q_N} \nabla \cdot \mathbf{J}_N$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - R_p - \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_p$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = G_P - R_P - \frac{1}{Q_P} \nabla \cdot \mathbf{J}_P$$

Donde empleando la misma notación de subíndices G indica la densidad de generación de carga y R la densidad de recombinación de carga que en la aproximación más simple es proporcional a la densidad de portadores entre el tiempo de vida y el cambio en la densidad de portadores en el tiempo también depende de la divergencia de los portadores. Dependiendo si se analiza el electrodo o el electrolito, los índices indican las cargas móviles disponibles en cada caso.

La solución de las ecuaciones de continuidad nos da la densidad de portadores en el espacio y el tiempo, a partir de los cuales se puede obtener la densidad de corriente que es una magnitud fenomenológica.

Al modelo de la estructura se le puede sustituir, incluso podría dar información para su definición, por un modelo eléctrico. Por lo que el primer paso es ajustar los valores de impedancia obtenidos en el experimento a un modelo eléctrico equivalente como se muestra en la Figura 15.

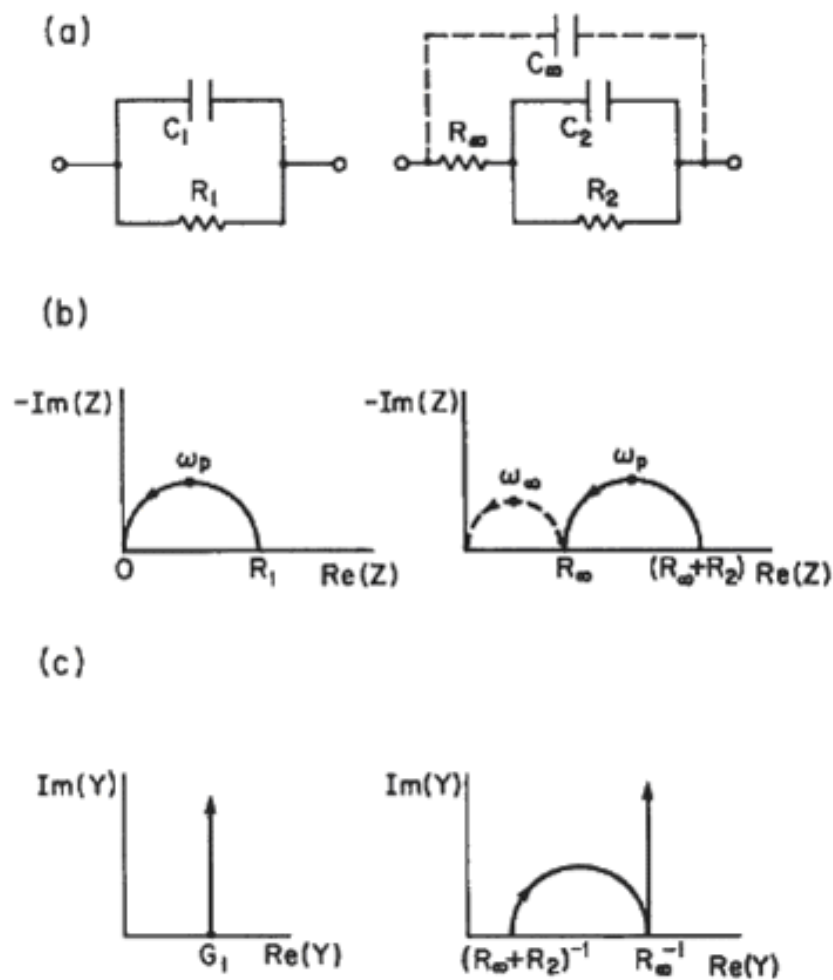


Figura 15. Circuitos simples (a) y su comportamiento eléctrico al graficar impedancia (b) y admitancia (c) (Elaboración propia).

2.5.1.2.1 Curvas de impedancia

La celda electroquímica puede ser polarizada con voltaje o corriente constante, en los procesos que forman óxido aislante, o semiconductor como el presente y, donde la difusión por el óxido disminuye la corriente al aumentar el espesor del óxido; para mantener una corriente constante, es necesario aumentar el voltaje conforme el óxido se está formando, haciéndolo impráctico. La elección de voltaje constante, conduce a una variación de la corriente durante el crecimiento que refleja el aumento del óxido, sobre todo si el electrolito no contiene especies que disuelvan al metal o a su óxido. En el caso de que se pueda disolver el óxido o el metal se puede dar además de la disminución de corriente un aumento en la corriente como reflejo de estos procesos (Nicollian, 1982).

2.5.1.3 Circuitos eléctricos equivalentes

Los modelos para la impedancia de respuesta de un sistema electroquímico, se pueden desarrollar partiendo de hipótesis que involucran reacciones (de oxidación y/o reducción), transferencias de masa, transporte de carga y otros fenómenos físicos. Como se mencionó, estos modelos se pueden expresar en el formalismo matemático de circuitos eléctricos.

El primer paso en el desarrollo de un circuito eléctrico equivalente para un sistema electroquímico está en analizar la naturaleza de la corriente y potencial total. Por ejemplo, el potencial total generalmente es la suma del potencial en la interfase más el potencial de la caída óhmica en el electrolito (por la ley de Ohm, $I R_s$, el producto de la corriente de celda por la resistencia de electrolito). Por lo tanto, la impedancia total es la suma de la impedancia de la interfase Z_0 más la resistencia de la solución.

En la interfase la corriente total es la suma de la corriente farádica I_f más la corriente de carga a través de la capacitancia de la doble capa C_{dl} . De esta forma,

la impedancia en la interfase es el resultado de la combinación en paralelo de la impedancia para la capacitancia de la doble capa Z_{cdl} con la impedancia farádica Z_f (Figura 16). Las cajas designan impedancias que generalmente no se pueden expresar en términos de elementos de circuito. En un caso simple, por ejemplo, la impedancia farádica de una única reacción en un electrodo uniforme, se puede representar como una resistencia de transferencia de carga. Sin embargo, la representación se vuelve más compleja cuando los procesos en la interfase involucran reacciones acopladas, transferencia de masa, adsorción de especies y reacciones en superficies no uniformes (Orazem, 2008).

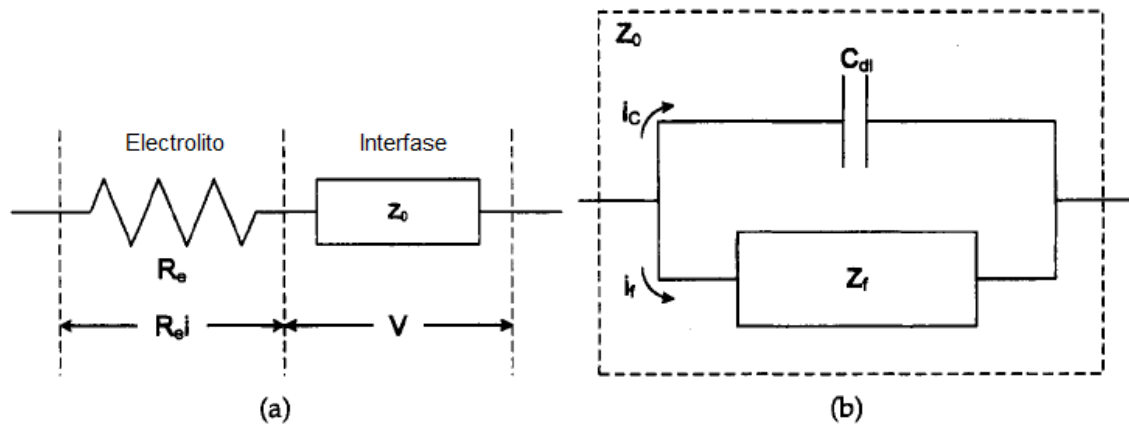


Figura 16. Diagrama del circuito eléctrico equivalente para una única reacción en un electrodo uniforme: (a) combinación en serie de la resistencia del electrolito y la impedancia de la interfase y (b) Combinación en paralelo de la impedancia farádica y la capacitancia de la doble capa (Orazem, 2008).

A pesar del buen entendimiento que permite el análisis por circuitos eléctricos, se debe recalcar que la naturaleza de la impedancia depende de los mecanismos de reacción propuestos.

2.5.1.4 Modelos cinéticos

A continuación se presenta brevemente la relación entre algunos mecanismos de reacción y la respuesta de impedancia en la interfase.

2.5.1.4.1 Reacciones electroquímicas

La densidad de corriente correspondiente a la reacción farádica se puede expresar como una función del potencial en la interfase E , la concentración superficial de especies del volumen $c_{i,0}$ y la superficie cubierta de especies adsorbidas γ_k como:

$$I_f = f(E, c_{i,0}, \gamma_k)$$

La expresión de esta densidad de corriente se puede dar en términos de un valor de estado estable e independiente del tiempo y de un valor oscilante:

$$I_f = \bar{I}_f + \text{Re} \{ \tilde{I}_f e^{i\omega t} \}$$

El segundo término de esta expresión corresponde a la respuesta de corriente farádica de la señal de voltaje de pequeña amplitud (introducida como perturbación) donde \tilde{I}_f es un número complejo únicamente dependiente de la posición. Expandiendo esta última expresión en series de Taylor alrededor del valor estable se tiene:

$$\tilde{I}_f = \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{c_{i,0}, \gamma_k} \tilde{E} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial c_{i,0}} \right)_{E, c_{l,0} \neq i} \tilde{c}_{i,0} + \sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_k} \right)_{E, c_{i,0}, \gamma_{l,0} \neq k} \tilde{\gamma}_k$$

donde se asume que \tilde{E} , $\tilde{c}_{i,0}$ y $\tilde{\gamma}_k$ tienen una magnitud pequeña de tal forma que los términos de alto orden se pueden despreciar (Orazem, 2008). La ecuación anterior representa un resultado general que puede ser aplicado a cualquier

reacción electroquímica y brinda un camino para el desarrollo de modelos de impedancia desde secuencias de reacción propuestas.

Existe una buena cantidad de desarrollos matemáticos de estas reacciones que conllevan a una expresión final de la impedancia en un sistema electroquímico dado (Barsoukov, 2005); en este trabajo únicamente se mostrarán dos reacciones como un ejemplo ilustrativo, una de ellas muy simple que depende únicamente del potencial y la otra que incluye, además del potencial, transferencia de masa.

2.5.1.4.2 Reacciones que dependen únicamente del potencial

La disolución de un metal en un medio acuoso se puede representar esquemáticamente en la Figura 17 y expresar por la siguiente reacción:

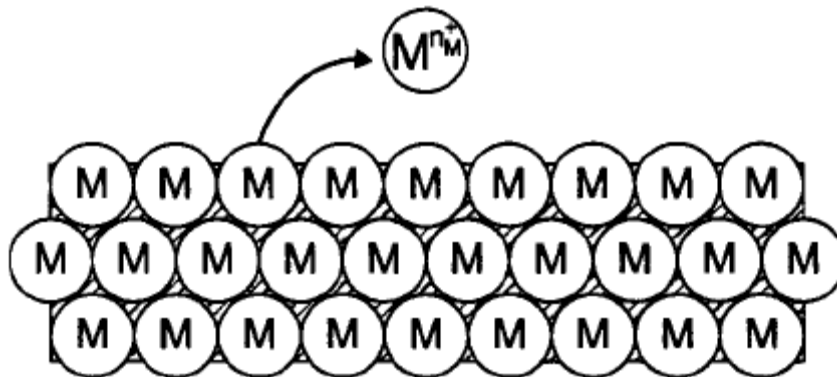


Figura 17. Diagrama esquemático que representa una reacción de disolución metálica (Orazem, 2008).

Es conveniente expresar la corriente farádica en estado estable asociada con esta reacción en términos de la ecuación de Tafel como:

$$I_M = K_M^* \exp (b_M(E - E_{0,M}))$$

donde $K_M^* = n_M F k_M$ tiene unidades de densidad de corriente y $b_M = \frac{\alpha_M n_M F}{RT}$ donde n_M es el número de electrones transferidos por mol de especies reactivas de la reacción, k_M es la constante de velocidad de reacción, α_M es el factor de simetría, E el potencial de la interfase y $E_{0,M}$ representa el potencial de equilibrio en la interfase (Orazem, 2008). Conviene escribir en términos de una constante de velocidad efectiva que involucre el potencial de equilibrio en la interfase, así:

$$I_M = K_M^* \exp (-b_M E_{0,M}) \exp (b_M E) = K_M \exp (b_M E)$$

con $K_M = K_M^* \exp (-b_M E_{0,M})$. Bajo la suposición que la reacción no es influenciada por la presencia de especies intermedias adsorbidas o capas de productos de corrosión, la concentración de los reactivos se puede considerar una constante incluida dentro de la constante de velocidad efectiva K_M para la reacción. Por lo tanto la densidad de corriente para $I_M = K_M^* \exp (b_M (E - E_{0,M}))$ es función únicamente del potencial.

Usando la expresión general de \tilde{i}_f para obtener la corriente farádica de respuesta ante la perturbación de pequeña señal \tilde{E} se tiene:

$$\tilde{I}_M = K_M \exp (b_M \bar{E}) b_M \tilde{E}$$

Se puede identificar una resistencia de transferencia de carga como:

$$\tilde{I}_M = \frac{\tilde{E}}{R_{t,M}}$$

donde $R_{t,M} = (K_M \exp(b_M \bar{E}) b_M)^{-1}$ muestra la dependencia de esta resistencia en términos de los parámetros cinéticos (voltaje de estado estable \bar{E} y K_M). La ecuación $I_M = K_M^* \exp (b_M (E - E_{0,M}))$ se puede expresar en términos de la constante de Tafel que es:

$$\beta = \frac{2,303}{b_M}$$

como:

$$\bar{I}_M = K_M \exp\left(\frac{2,303\bar{E}}{\beta_M}\right)$$

La dependencia del potencial de la resistencia de transferencia de carga se puede expresar en términos de la corriente de estado estable y la pendiente de Tafel:

$$R_{t,M} = \frac{\beta_M}{2,303I_M}$$

Este último resultado es muy interesante, ya que la resistencia de transferencia de carga que se obtiene por las medidas de espectroscopia de impedancia se relaciona con dos variables de estado estable bien definidas: la corriente de estado estable y la pendiente de Tafel (Orazem, 2008).

Es posible obtener la impedancia de respuesta para esta reacción, ya que de la Figura 16 se puede ver claramente que la densidad de corriente total es la suma de la corriente farádica y la densidad de corriente de carga:

$$I = I_M + C_{dl} \frac{dE}{dt}$$

Al igual que la expresión para la corriente total, citada anteriormente, es posible escribir una para el potencial total:

$$E = \bar{E} + \text{Re} \{ \tilde{E} e^{i\omega t} \}$$

que conduce a:

$$\tilde{I} = \tilde{I}_M + i\omega C_{dl} \tilde{E}$$

La relación entre el potencial evaluado en la superficie del electrodo de trabajo y el potencial medido con respecto a un electrodo de referencia desde una distancia dentro del electrolito está dado por:

$$E_{ref} = IR_s + E$$

que para la señal de perturbación equivale a:

$$\widetilde{E}_{ref} = \widetilde{I}R_s + \widetilde{E}$$

substituyendo a \widetilde{I} en la ecuación de \widetilde{I}_M se obtiene:

$$\widetilde{I} = \widetilde{E} \left(\frac{1}{R_{t,M}} + i\omega C_{dl} \right)$$

La impedancia de celda, correspondiente a la reacción $M \rightarrow M^{nM+} + nMe^-$ está dada por:

$$Z_M(\omega) = \frac{\widetilde{E}_{ref}}{\widetilde{I}} = R_s + \frac{\widetilde{E}}{\widetilde{I}}$$

Y finalmente, substituyendo de la ecuación anterior $\widetilde{E} / \widetilde{I}$ nos queda la impedancia:

$$Z_M(\omega) = R_s + \frac{R_{t,M}}{1 + i\omega R_{t,M} C_{dl}}$$

que tiene una representación de circuito eléctrico equivalente dado en la Figura 18. Cabe señalar que desde un experimento tan simple con la técnica de espectroscopia de impedancia es posible conocer parámetros de la cinética de las interfases en sistemas electroquímicos.

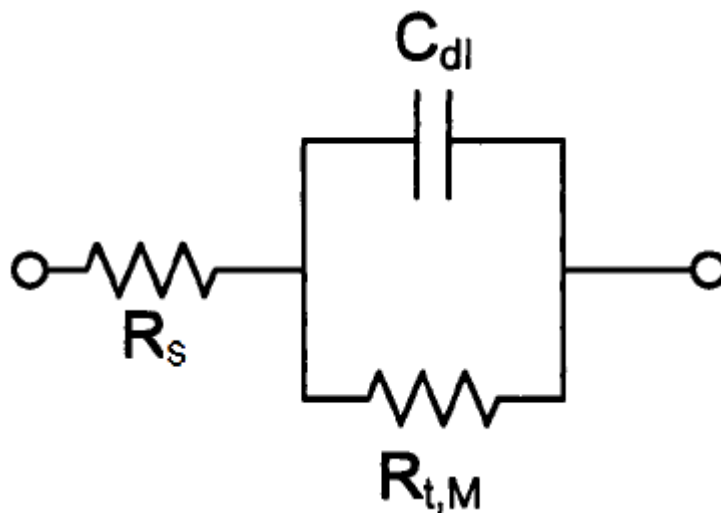


Figura 18. Circuito eléctrico equivalente para la impedancia de respuesta de una única reacción electroquímica (Orazem, 2008).

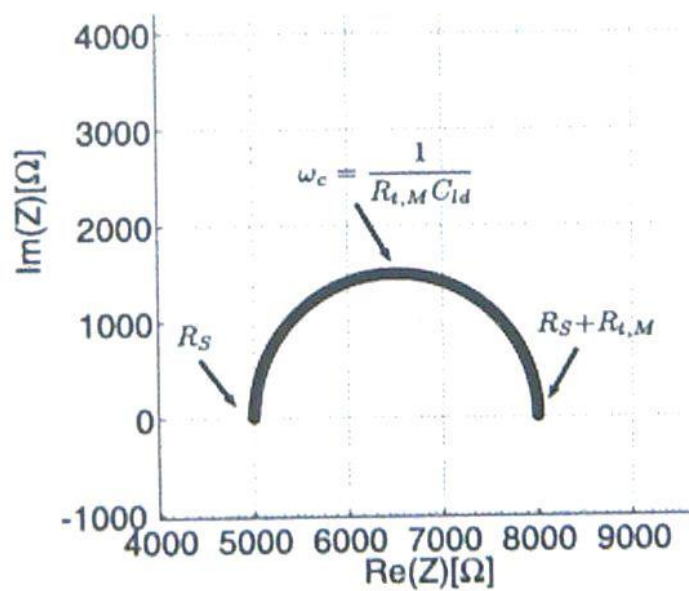


Figura 19. Diagrama de Nyquist del sistema electroquímico para un única reacción (Elaboración propia).

Como se mencionó, la información que contienen los datos experimentales de la impedancia son a menudo representados usando el plano complejo y el diagrama de Bode, un ejemplo de esto se muestra en la Figura 19.

2.5.1.4.2 Reacciones que dependen del potencial y la transferencia de masa

Aunque el ejemplo anterior fue relativamente simple, da una visión clara del potencial de la técnica de espectroscopia de impedancia para el uso en sistemas electroquímicos. En este espacio se desarrollará un mecanismo de reacción más complejo, desde el punto de vista de los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Muchas reacciones electroquímicas están influenciadas por la velocidad de transporte de los reactivos hacia la superficie del electrodo (Orazem, 2008). El tratamiento formal de la impedancia requiere análisis cinético y consideraciones de transferencia de masa (que no abarcaremos en este trabajo); solamente haremos uso de la primera ley de Fick.

Si consideramos un ejemplo donde toma lugar la corrosión de un metal en un medio acuoso; los metales reaccionan con una especie A como se muestra en la Figura 20. El mecanismo de reacción está dado por:



la densidad de corriente de estado estable está dada por:

$$\overline{I_{MA}} = K_{MA} \bar{c}_{A,0} \exp(b_{MA} \bar{E})$$

donde $K_{MA} = n_{MA} F k_{MA} \exp(-b_{MA} E_{0,MA})$. La densidad de corriente es función de la concentración de especies A en la superficie del electrodo $\bar{c}_{A,0}$ y la diferencia de potencial en la interfase.

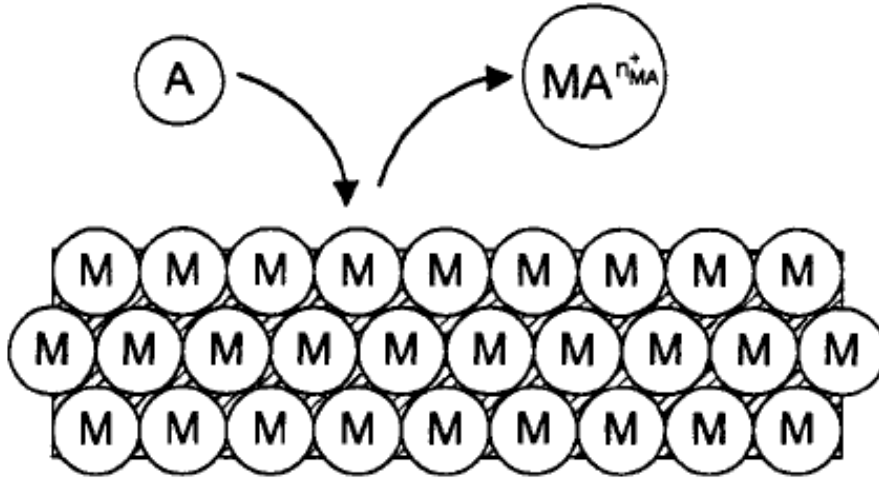


Figura 20. Diagrama esquemático de la disolución por reacción con una especie de electrolito (Orazem, 2008).

Nuevamente usando la ecuación general de \tilde{i}_f la componente oscilatoria de la densidad de corriente es:

$$\tilde{I}_{MA} = K_{MA} b_{MA} \bar{c}_{A,0} \exp(b_{MA} \bar{E}) \tilde{E} + K_{MA} \exp(b_{MA} \bar{E}) \tilde{c}_{A,0}$$

Haciendo uso de la primera ley de Fick que dice que el flujo es proporcional al gradiente de la concentración, para las especies A se obtiene:

$$\bar{I}_{MA} = -n_{MA} F D_A \left. \frac{d\bar{c}_A}{dy} \right|_{y=0}$$

de igual forma para la contribución oscilatoria se tiene:

$$\tilde{I}_{MA} = -n_{MA} F D_A \left. \frac{d\tilde{c}_A}{dy} \right|_{y=0}$$

conviene expresar esta última ecuación en términos de posición $\xi = \frac{y}{\delta_A}$ y concentración $\theta_A = \frac{\tilde{c}_A}{\bar{c}_{A,0}}$ adimensionales, así tenemos:

$$\tilde{I}_{MA} = -n_{MA}FD_A \frac{\tilde{c}_A}{\delta_A} \tilde{\theta}'_A(0)$$

donde δ_A es el espesor de la doble capa y $\tilde{\theta}'_A(0)$ es la derivada de $\tilde{\theta}_A$ en el electrodo con respecto a la posición adimensional ξ

Reacomodando la ecuación anterior, obtenemos:

$$\tilde{I}_{MA} = \frac{\tilde{E}}{R_{t,MA} + Z_{D,MA}}$$

donde

$$Z_{D,MA} = \frac{\delta_A}{n_{MA}FD_A \tilde{c}_{A,0}} \frac{1}{b_{M,A}} \left(-\frac{1}{\tilde{\theta}'_A(0)} \right)$$

es la impedancia de difusión conectiva y la resistencia de transferencia de carga para la reacción $M + A \rightarrow MA^{n_{MA}^+} + n_{MA}e^-$ está definida en términos de parámetros cinéticos:

$$R_{t,MA} = \left(K_{MA} b_{MA} \tilde{c}_{A,0} \exp(b_{MA} \tilde{E}) \right)^{-1}$$

Haciendo uso de la Figura 16, se pueden introducir las últimas ecuaciones y derivar la impedancia de celda para la reacción propuesta en términos de la capacitancia de doble capa y la resistencia de solución:

$$Z_{MA}(\omega) = R_s + \frac{R_{t,MA} + Z_{D,MA}(\omega)}{1 + i\omega (R_{t,MA} + Z_{D,MA}(\omega)) C_{dl}}$$

El circuito eléctrico de la Figura 21 conocido como circuito Randles produce la impedancia equivalente a la ecuación anterior para una única reacción farádica acoplada con transferencia de masa (Orazem, 2008) y el Diagrama de Nyquist correspondiente se muestra en la Figura 22.

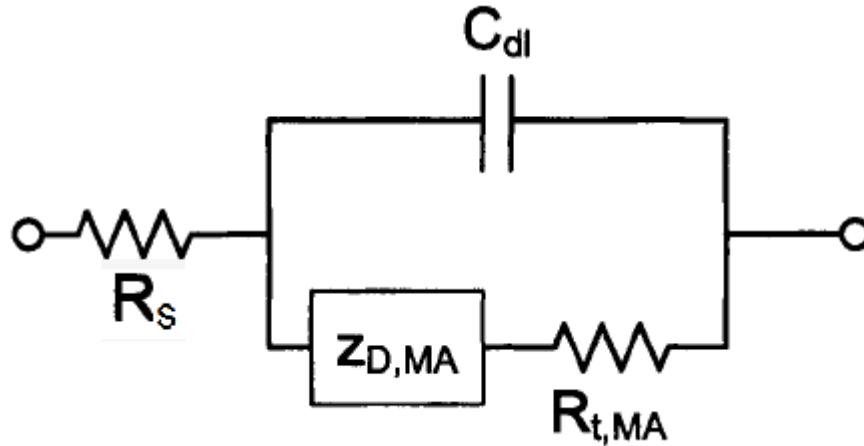


Figura 21. Circuito eléctrico equivalente para la impedancia de respuesta de una única reacción electroquímica acoplada con una impedancia de transferencia de masa (Orazem, 2008).

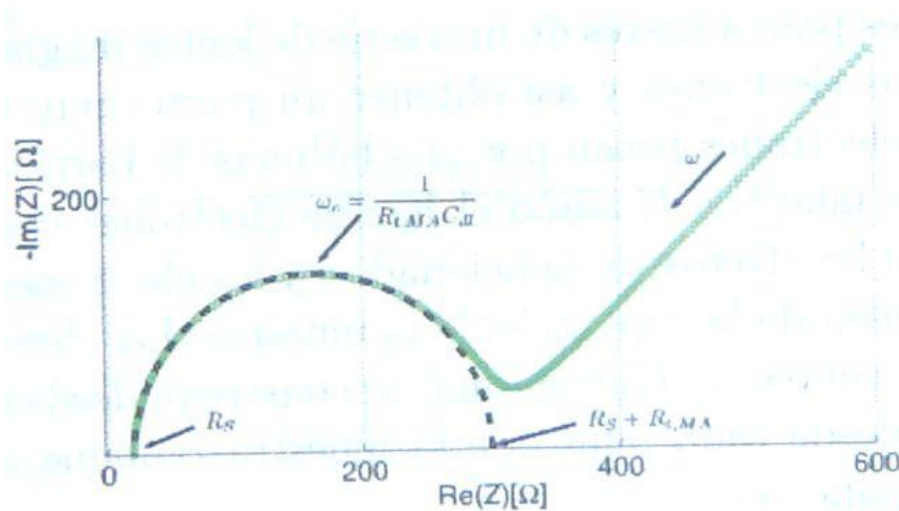


Figura 22. Diagrama de Nyquist del sistema electroquímico para una reacción que depende del potencial y la transefencia de masa (Elaboración propia).

Aunque los resultados de impedancia permiten la extracción de cierta información, cabe mencionar que en la medida en que los mecanismos de reacción se tornan más complejos, la obtención de información también se vuelve cada vez más

elaborada, de tal forma que, en la actualidad los equipos comerciales de impedancia incluyen un software para el ajuste de los datos experimentales con un modelo teórico de circuitos eléctricos equivalentes.

2.5.2 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (Figura 23) es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el MEB se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.



Figura 23. Microscopio electrónico de barrido (Elaboración propia).

El MEB proporciona información directa de las estructuras que miden entre 1 nm y 20 mm, lo que aumenta extraordinariamente las posibilidades de investigación en las distintas ramas de la ciencia. La escala pequeña es la que marca el precio, los de 1 nm son muy caros, mientras que los de 10 nm son relativamente más baratos.

2.5.2.1 Partes del MEB

Un MEB consta esencialmente de las siguientes partes:

1. Unidad óptica-electrónica, que genera el haz que se desplaza sobre la muestra. Esta unidad incluye un cañón de electrones (Figura 24), un sistema de barrido y un sistema de lentes electromagnéticas que producen un haz finamente colimado.
2. Cámara porta-muestra. Está situada en la base de la columna del microscopio y en línea con el haz electrónico (Figura 24). La platina que sostiene la muestra, permite distintos grados de movimientos: desplazamiento en coordenadas rectangulares (ejes X e Y) en un plano a lo largo de la superficie observada de la muestra, movimiento de rotación sobre el propio plano de la muestra (en $\pm 180^\circ$) y movimiento de inclinación en el plano horizontal entre (-5 y +45°).
3. Unidad de detección de las señales. La variación de intensidad de las señales generadas por la muestra se convierten en señales eléctricas, lo que permite obtener imágenes en un microscopio de barrido.
4. Sistema de amplificación adecuado.
5. Sistema de visualización de las imágenes. La información electrónica en serie que se obtiene del microscopio conforme el haz electrónico está barriendo la muestra, se convierte en una amplitud de voltaje que se traduce en una imagen electrónica. Las imágenes electrónicas se despliegan en exhibidores de imagen, y las imágenes se pueden almacenar directamente en formato

digital, eliminando la necesidad de tomar imágenes fotográficas sobre los exhibidores (Pobrete, 2001).

6. Sistema de vacío. Si se desea obtener un haz uniforme de electrones, es necesario mantener la columna del microscopio a un alto vacío para permitir el desplazamiento de electrones, evitar descargas de alta tensión en el cañón electrónico, evitar contaminación del espécimen y de las aberturas y para incrementar la vida útil del filamento.
7. Sistema de refrigeración. Es un sistema que permite enfriar tanto las bombas difusoras (que generan considerable cantidad de energía), como las propias lentes, que también se calientan cuando pasa a través de ellas una corriente eléctrica. Esto se consigue haciendo circular a su alrededor agua tratada, filtrada y refrigerada. Deberá existir una unidad de refrigeración con bombas de agua que permitan el movimiento de ésta a través del sistema.
8. Sistema de suministro eléctrico.
9. Sistema de registro fotográfico, magnético o de vídeo.
10. Sistema de procesamiento de la imagen con ayuda computacional (optativo).

2.5.2.2 Imágenes obtenidas por electrones secundarios

La emisión secundaria se utiliza en la construcción de la imagen en el MEB, el cual, posee un haz móvil de electrones que “barre” o recorre el espécimen en áreas seleccionadas (Figura 24).

Se ha demostrado que un cambio de inclinación de la superficie de una muestra con respecto al haz electrónico incidente, aún de pocos grados, produce una variación apreciable en el número de electrones secundarios emitidos. Así, un borde agudo o una protuberancia sobre la superficie generan un gran número de electrones secundarios. Lo mismo sucede si se trata de un escalón profundo sobre la superficie de la muestra. Las hendiduras o depresiones producen menos electrones detectables. Estos hechos deben considerarse al analizar las imágenes obtenidas.

Los efectos de variación de la emisión secundaria en función de las características topográficas de una superficie, permiten que se pueda interpretar la imagen de electrones secundarios como una imagen óptica de dicha superficie.

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

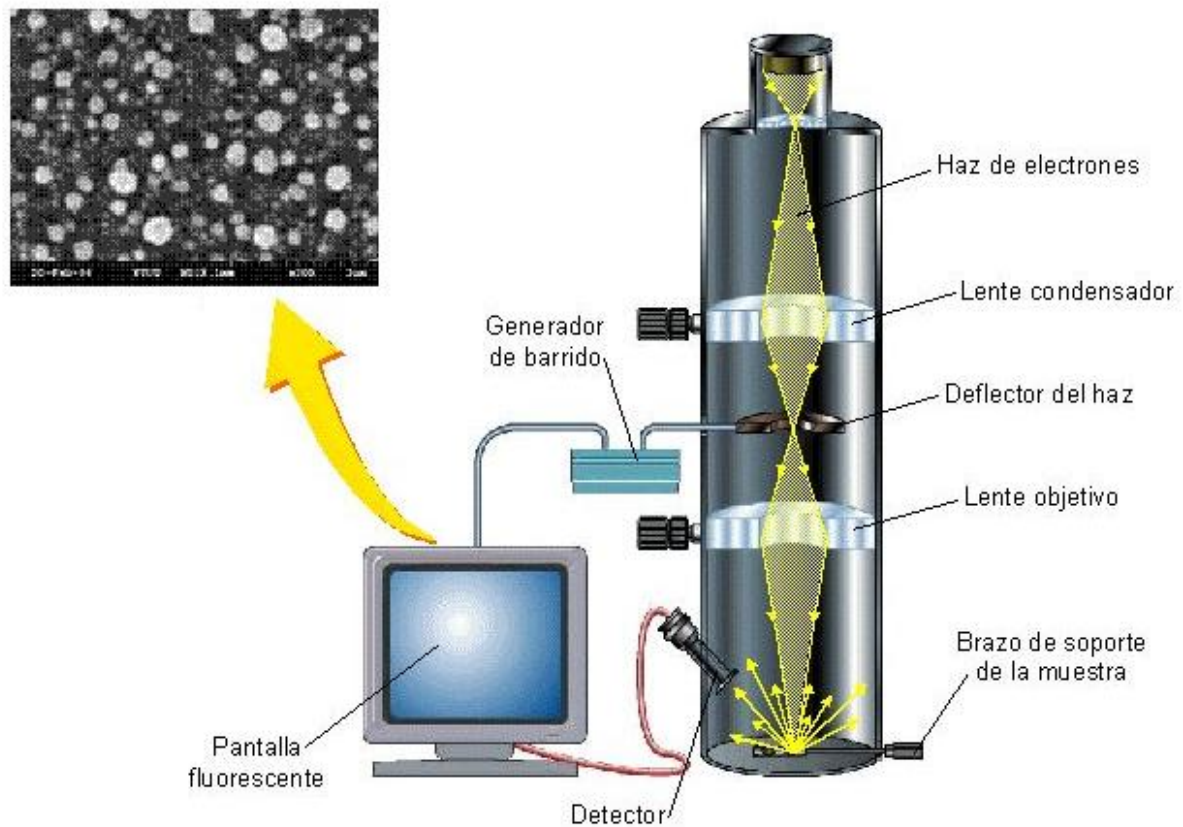


Figura 24. Esquema de los componentes de un MEB (Le Gressus, 1995).

Entre los factores que influyen en el contraste de una imagen podemos mencionar:

1. El ángulo de incidencia del haz electrónico sobre la superficie. Este es un factor determinante en la emisión de electrones secundarios: cuanto más rasante sea el haz, más electrones serán emitidos, ya que solamente los

electrones originados en regiones muy próximas a la superficie pueden ser captados por el detector.

2. La composición química del material en estudio. En las imágenes de electrones secundarios también se observan variaciones de contraste, debido a diferencias en la estructura atómica, ya que aparte de los electrones que llegan al detector son en realidad electrones secundarios producidos por electrones previamente retrodifundidos.

Las imágenes obtenidas con electrones secundarios son de gran utilidad para estudios topográficos y como hemos mencionado, sus trayectorias son curvas, de modo que la imagen aparece con sombras suaves y difusas; en un segundo plano se observan las depresiones o áreas escondidas (Pobrete, 2001).

2.5.2.3 Aplicaciones

Algunas de las aplicaciones actuales en Ciencia e Ingeniería de Materiales y Metalurgia son las siguientes:

1. Caracterización morfológica y analítica de materiales.
2. Estudio de superficies.
3. Procesos de difusión.
4. Segregación.
5. Análisis de fallos.
6. Control de calidad.
7. Irregularidades de piezas fabricadas en cadena.
8. Observación de composición de materiales.
9. Fenómenos de difusión.
10. Composición de aleaciones.
11. Crecimiento de granos.
12. Estudios de corrosión de metales y aleaciones.
13. Entre otros.

2.5.3 Difracción de rayos X (DRX)

2.5.3.1 ¿Qué son los rayos X?

Hace algo más de un siglo, en 1895 W. K. Röntgen, científico alemán, descubrió una radiación, desconocida hasta entonces y que denominó rayos X, capaz de penetrar en los cuerpos opacos.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, y lo único que los distingue de las demás radiaciones es su longitud de onda, del orden de 10^{10} metros, que equivale a un Ångstrom (Figura 25).

Las aplicaciones de los rayos X en el campo de la Medicina son de todos conocidas, radiografías, tomografías, etc., pero su uso también se ha extendido a otras áreas como la detección de microfracturas en metales o en el análisis de obras de arte. El descubrimiento de los rayos X y su aplicación al estudio de materiales, revolucionó a lo largo de los años los campos de la Física, la Química y la Biología.

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de éstas cuando se interaccionan con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras, hasta las electromagnéticas como la luz e incluso los rayos X (Askeland, 2009).

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular; empleando este tipo de radiación, somos capaces de determinar cómo se enlazan los átomos y la fortaleza de los distintos enlaces; en síntesis, la estructura molecular de cualquier compuesto.

El espectro de frecuencias.

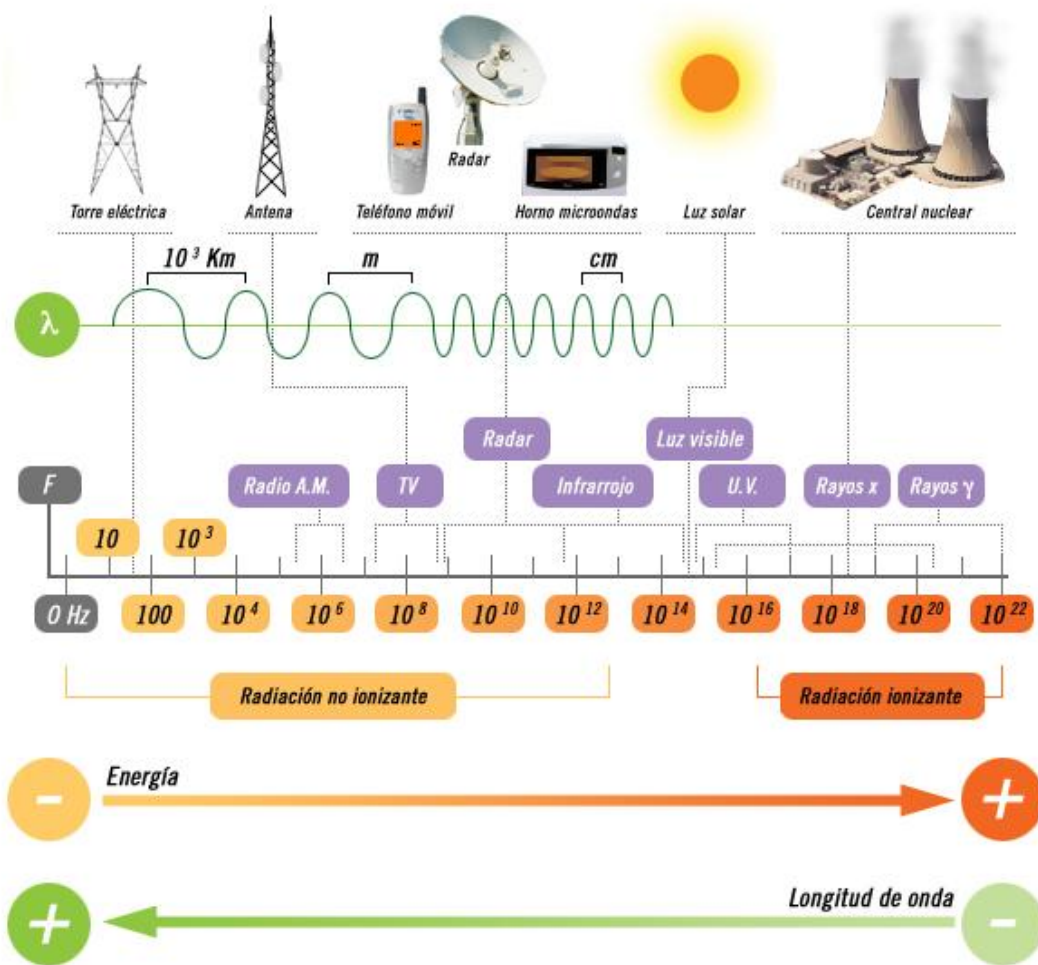


Figura 25. Espectro electromagnético (Frenzel, 2003).

Todas las propiedades físicas y químicas de cualquier sustancia dependen de cómo se encuentran organizadas las unidades de menor tamaño, (átomos y moléculas), que identifican un determinado material.

El conocimiento preciso de la situación relativa de los átomos y de la fortaleza de las interacciones o enlaces entre ellos permite entender las propiedades físicas, (color, conductividad eléctrica, propiedades magnéticas) y químicas de las sustancias.

En algunos casos también nos permiten planear la modificación de estas propiedades, hacer que un plástico sea más resistente o el catalizador de un motor de combustión más eficaz.

El proceso experimental para la determinación de la estructura molecular de un compuesto comienza con la preparación de un cristal, una forma ordenada a nivel microscópico de dicha sustancia, el azúcar o la sal son ejemplos de nuestro entorno cotidiano de estructuras cristalinas.

Un experimento de difracción consiste en la irradiación con rayos X de estos pequeños cristales, que actúan dispersándolos sólo en unas direcciones determinadas, con intensidades que dependen de cómo se ordenan los átomos a nivel microscópico (Askeland, 2009).

Con esta información, dirección e intensidad de cada rayo, se obtiene la estructura molecular; posteriormente, habrá que tratar de relacionar las propiedades de ese material con la estructura determinada.

2.5.3.2 Producción de rayos X

El método más habitual y práctico de producción de rayos X, se basa en el hecho de que cuando una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X. Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de tubo de rayos X. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente. Los elementos básicos de este tipo de tubos son: un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico, situados ambos dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío (Avner, 1988).

El calentamiento del cátodo, normalmente una espiral de wolframio, se logra haciendo pasar una corriente eléctrica de intensidad i (10 – 60 mA). Si entre el filamento y el ánodo se aplica una diferencia de potencial de varios kV (10 – 60 kV), los electrones emitidos por el filamento incandescente son fuertemente acelerados hacia el ánodo, produciendo, en el choque con él, la emisión de rayos X en todas las direcciones.

La mayor parte de la energía cinética de los electrones ($E_c = e \cdot V = \frac{1}{2} m \cdot v^2$; V = diferencia de potencial, e = carga del electrón, m = masa del electrón y v = velocidad del electrón), se invierte en la producción de calor en el ánodo, y sólo una pequeña porción de la misma (menos del 1%) se invierte en la producción de rayos X.

El considerable calor que se produce en el ánodo sería suficiente para fundirlo en un corto espacio de tiempo. Esto hace que sea necesario refrigerarlo (suele hacerse mediante una circulación forzada de agua), y además restringe mucho el tipo de materiales que se pueden utilizar como ánodo (deberá tener un punto de fusión elevado y conducir bien el calor).

Debido al grave peligro que representa la radiación X, la ampolla de vidrio se encuentra recubierta por una envoltura de plomo que absorbe la radiación producida en la mayoría de las direcciones, saliendo ésta al exterior del tubo a través de una o más ventanas, realizadas con un material muy transparente a la radiación (normalmente berilio).

El filamento que hace de cátodo suele estar rodeado de una pantalla metálica llamada focalizador, abierta sólo en la dirección de salida de los electrones hacia el ánodo y mantenida a potencial negativo con objeto de repeler los electrones que van en otras direcciones y dirigirlos hacia el ánodo (Avner, 1988). En la Figura 26 se muestra el equipo de rayos X.



Figura 26. Equipo de difracción de rayos X (Elaboración propia).

El espectro de rayos X emitido por estos tubos está constituido por radiaciones de distintas longitudes de onda que se extienden de forma continua en un amplio intervalo espectral (espectro continuo, no depende del elemento que forma el ánodo), y superpuestas a éstas aparecen unos máximos de intensidad que corresponden a las líneas características de rayos X del elemento que forma el ánodo (espectro característico).

2.5.3.3 Dispersión de rayos X

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir ésta sobre la materia es el de la dispersión, que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón. En la

dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción de rayos X por los cristales.

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde la distancia que se repite es aproximadamente 10^{-8} cm, distancia que hay entre átomos (Anderson, 1978). Así, pues, debemos esperar, y ciertamente se encuentran, patrones de difracción cuando los rayos X de 10^{-8} cm de longitud de onda aproximadamente, pasan a través de los cristales.

Analicemos qué ocurre cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), como en la Figura 27 y son difractados en un ángulo θ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector (con una cresta o con un valle), es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero. La Figura 2727 ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima. En dicha figura vemos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2(d_{hkl})\sin\theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl).

Así tenemos que $n\lambda=2(d_{hkl})\sin\theta$ para la condición que debe cumplirse a fin de obtener un máximo de intensidad difractada. A esta ecuación se le llama ecuación de Bragg (Anderson, 1978).

Luego si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg, a dicha representación se le denomina diagrama de difracción o difractograma.

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan.

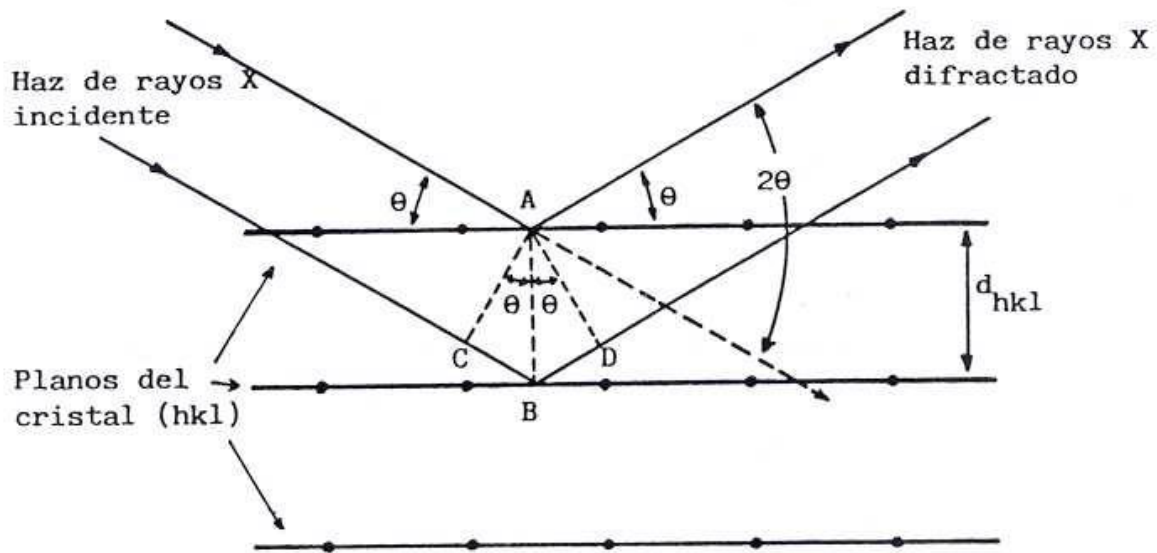


Figura 27. Difracción de rayos X. (Albella, 1993)

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, si decíamos que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es como una huella dactilar de las sustancias cristalinas.

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de rayos X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está

condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla unidad del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celda. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal (Albella, 1993).

2.5.4 Perfilometría

Es una técnica que utiliza un perfilómetro (instrumento de medición usado para medir una superficie y producir su perfil) con el fin de cuantificar la rugosidad y/o profundidad de una muestra.

Existen dos tipos de perfilometría: de contacto y de no contacto.

2.5.4.1 Perfilómetro de contacto

La perfilometría de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en una punta muy fina. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilote mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra.

La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical.

Existen numerosos estilotes diferentes para las distintas aplicaciones, con radios que van desde 50nm a 25 μ m, y de alta relación de aspecto para la caracterización de zanjas profundas y estrechas (Bennett, 1999).

2.5.4.2 Perfilómetro de no contacto

Un perfilómetro óptico (Figura 28), proporciona gran parte de la misma información que un perfilómetro de contacto pero es menos invasivo y/o destructivo.



Figura 28. Perfilómetro óptico Contour GT-K0-3D (Bruker, 2010).

Ventajas de perfilómetros ópticos:

1. Resolución: La resolución vertical es por lo general en escala nanométrica, la resolución lateral es usualmente pobre, limitada por la longitud de onda de la luz.
2. Velocidad: Debido a que el perfilómetro sin contacto no toca la superficie, las velocidades de exploración son dictadas por la luz reflejada por la superficie y la velocidad de la adquisición electrónica.
3. Fiabilidad: Los perfilómetros ópticos no tocan la superficie y por lo tanto no pueden ser dañados por el desgaste de la superficie o los operadores

negligentes. Muchos de los perfilómetros sin contacto son de estado sólido, que tiende a reducir el mantenimiento requerido de manera significativa.

4. Tamaño del punto: El tamaño del punto o la resolución lateral, de los métodos ópticos, va de unos pocos micrómetros hasta menos de un micrómetro (Bennett, 1999).

2.6 Metales válvula y el desarrollo de los materiales nanoestructurados.

En la actualidad, se está reconociendo las virtudes de los métodos electroquímicos para controlar la formación de materiales y definir su tamaño. Para el propósito de definición, un metal válvula es aquel que permite el paso de corriente al usarse como cátodo, pero se opone a éste al ser utilizado como ánodo. Los ejemplos típicos de metales válvula incluyen: magnesio Mg, torio Th, cadmio Cd, tungsteno W, estaño Sn, hierro Fe, plata Ag, silicio Si, titanio Ti, zirconio Zr, hafnio Hf, vanadio V, niobio Nb, tantalio Ta, aluminio Al, Antimonio Sb y bismuto Bi como se muestra a continuación en la Figura 29.

El término de Metales válvula ha tomado importancia debido a las características descriptivas del material y a las interfaces que éste forma en electrolitos. Los metales válvula forman una capa pasivante compacta y eléctricamente aislante cuando se anodizan en electrolitos acuosos. Eléctricamente exhiben comportamiento bloqueante a reacciones anódicas con aumento de corriente a altos voltajes.

Además de los materiales señalados, en condiciones especiales, otros materiales metálicos pueden presentar este comportamiento; por esto, los metales válvula funcionan como cátodo pero difícilmente como ánodo, debido a los procesos altamente no lineales, que producen capas de óxido aislante en la superficie del

metal en condiciones anódicas. Este óxido puede funcionar como protección a la corrosión y puede ser amorfo, configurarse de manera estructurada, estar formado por cristales muy pequeños y con muchos defectos o puede disociar el metal en pequeños agregados de dimensiones nanométricas.

Group #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
	* Lanthanoids		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
	** Actinoids		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Figura 29. Tabla periódica de los elementos químicos que muestra los metales válvula (Elaboración propia).

El resultado de lo anterior es que, aunque los metales válvula pueden ser usados como ánodos, no se emplean seguido como tal debido a que, por ejemplo, la disolución anódica de hierro produce perdidas de varios kilogramos/(Amper*año), mientras que materiales como el platino, solo alcanza perdidas de miligramos/(Amper*año) (Baeckmann, 1997).

La permitividad de los óxidos anódicos de estos metales, se debe a la polarización electrónica y al desplazamiento iónico, que se define por el campo eléctrico local de los iones que depende del campo externo, de la corrección de Lorentz (que incluye la polarización del medio y la constante dieléctrica $P/3\epsilon$) y del campo intrínseco que depende de los iones y sus posiciones locales (Odynets, 1997).

En virtud del bajo potencial electroquímico, los metales del grupo IV B y V B reaccionan con agua u oxígeno para formar una capa densa y protectora, lo que también le pasa al aluminio y a los otros metales válvula. Esta capa protectora los hace muy utilizados en aplicaciones donde el ambiente puede ser devastador para otros materiales. Por otro lado, este óxido también tiene aplicaciones particulares en otros dispositivos, tales como en la industria electrónica, donde la alta constante dieléctrica y la movilidad electrónica son parámetros muy importantes. En relación a la primera característica, este tipo de materiales compiten con los óxidos de perovskitas tales como: BaTiO_3 , $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (BST), $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_3$ (PZT) y $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) que tienen una constante dieléctrica mayor, pero también una química mucho más compleja y no siempre compiten favorablemente con la química simple de las interfaces $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_3$ y Si/SiO_2 , por citar un ejemplo (Alkire, 2008).

En particular, estos óxidos metálicos tienen el potencial de formar estructuras nanométricas debido a la estabilidad del óxido. Lo más importante para esta familia de materiales, es que las propiedades son dependientes estrictos del proceso de formación, en este caso, del método electroquímico y de la composición del electrolito.

De manera gráfica, el nombre de metal válvula se visualiza por una limitada corriente anódica y una gran corriente catódica; la presencia de éste efecto extremadamente no-lineal al paso de la corriente y de que la corriente anódica es baja a pequeños potenciales y aumenta con el voltaje al formar el óxido, se expresa matemáticamente como sigue:

$$J = j_0 \exp(\beta E)$$

Donde J es la corriente que forma el óxido, j_0 y β son constantes que dependen del sistema que lo forma y E es la magnitud del campo eléctrico en el óxido (Dyer, 1974).

La oxidación anódica de metales válvula se visualiza en dos experimentos comunes: los realizados a corriente constante (galvanostático) e isotérmico que produce una velocidad de crecimiento del óxido anódico constante, donde la caída de potencial en el óxido aumenta en el tiempo, pero el potencial de formación de óxido se mantiene constante y por otro lado está la formación de óxido anódico a voltaje constante (potenciostático), este no es un proceso a estado estable, ya que la corriente produce un aumento continuo del espesor de la película de óxido y una disminución de la corriente, como resultado se observa una disminución de la velocidad de crecimiento.

De cualquier manera, la corriente medida en la celda (+) del sistema: metal válvula / película anódica / electrolito, consiste de tres componentes (Figura 30): la corriente iónica, que resulta de la migración de iones (del metal y del oxígeno) por efecto de campo eléctrico aplicado y que inicia el crecimiento de la película anódica, la corriente de electrones, que no influencia en el espesor de la película y la corriente de disolución, que puede ser importante cuando el electrolito es agresivo al óxido que se está formando (Girginov, 2008).

Además, es importante remarcar que se pueden generar dos tipos de óxido en los metales válvula: los barrera (homogéneos y densos) y los porosos (en geometrías muy variadas, que pueden nanoestructurarse o producir macro-poros y cualquier caso intermedio).

Un ejemplo que ilustra lo señalado hasta este momento es el caso del estaño (Figura 31), aquí la nucleación inicia la capa pasivante por medio de cinética controlada por la reacción química; después, está la formación completa de la capa pasivante que se define por la velocidad de crecimiento de óxido y que a su vez está controlada por un proceso de nucleación; finalmente, se da el crecimiento de la película de óxido que se lleva a cabo por una activación controlada de los iones bajo la influencia de campo eléctrico alto en la película de óxido. La corriente toma la forma exponencial señalada, donde el campo eléctrico local es esencial,

pero aún más importante es la conformación del electrolito que controla la interfase (Metikos-Hukovic, 1995).

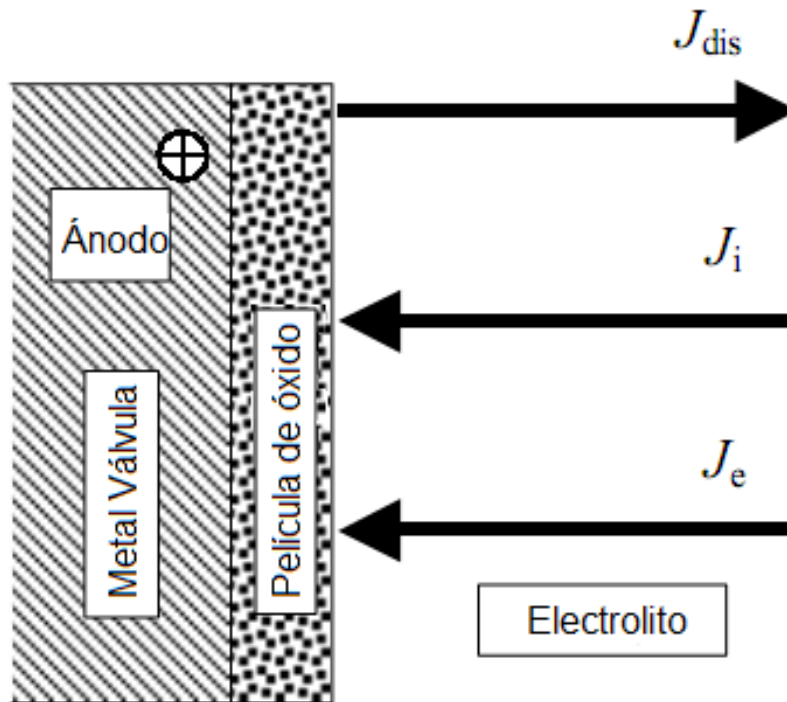


Figura 30. Corrientes iónica (J_i), de electrones (J_e) y la de disolución (J_{dis}) del sistema metal válvula / película anódica / electrolito (Girginov, 2008).

Es posible relacionar el valor del voltaje sce y la corriente con la velocidad de cambio del voltaje aplicado, como se ve en el inserto de la Figura 31 por medio de la ecuación:

$$E_p = E_0 + \left(\frac{nF\rho K}{M} \right)^{\frac{1}{2}} [\delta / K + Rj_0(1 - \theta_p)] v^{\frac{1}{2}}$$

También es posible determinar la velocidad de formación de la capa de óxido por la siguiente ecuación:

$$R_j = \frac{1}{j} \left(\frac{dE}{dt} \right)_j = \left(\frac{2.303\nu}{\sigma\beta} \right) \log \left(\frac{j}{j_0} \right)$$

Donde R_j es la velocidad de formación del óxido, j es la corriente de celda, ν es el espesor de la película dividida entre la corriente y el tiempo y σ es la rugosidad de la muestra.

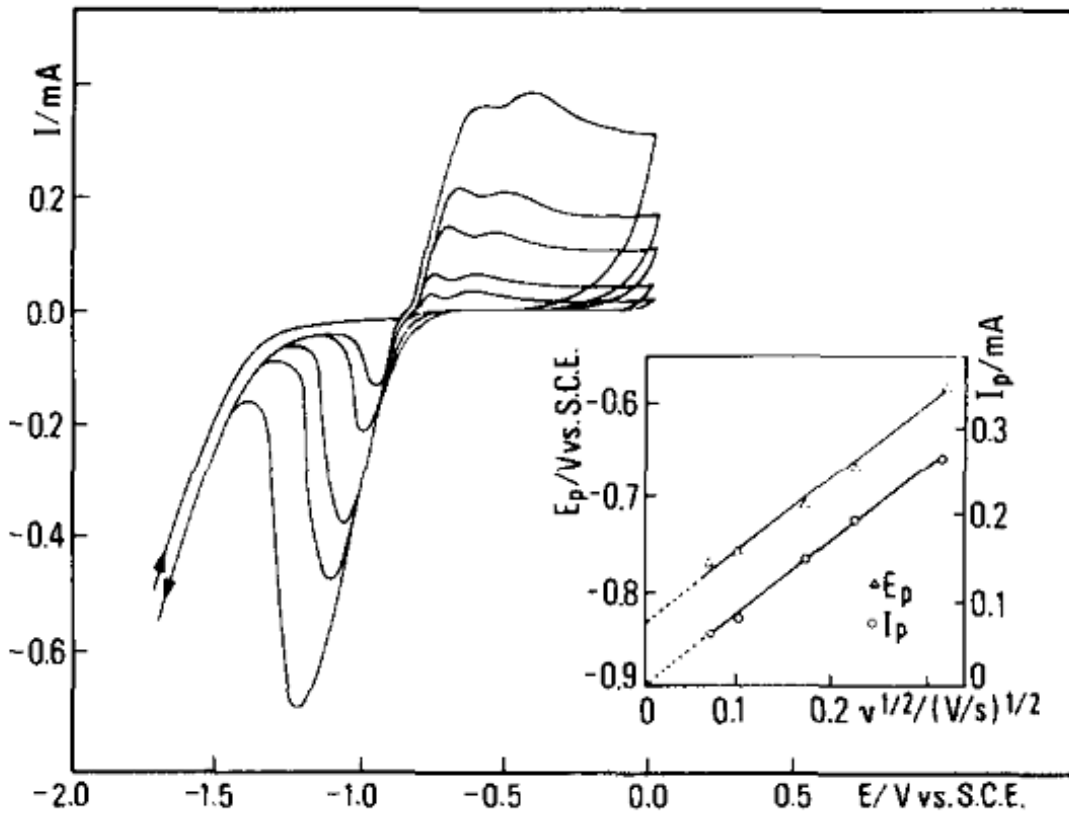


Figura 31. Muestra un electrodo de estaño en buffer de borato con pH de 8.2 y velocidades de barrido de 0.005, 0.01, 0.03, 0.05 y 1 V_{sce}/s . La parte a la derecha de $-0.8 V_{sce}$ corresponde a la formación del óxido anódico donde los picos representan los dos consecutivos estados de oxidación del estaño (Sn/SnO y SnO/SnO_2). La parte de la izquierda corresponde a la evolución de gas de la corriente catódica (Metikos-Hukovic, 1995).

Capítulo 3

Configuración experimental

Esta parte existe para resolver una pregunta, ¿Cómo podemos entender el mecanismo de producción de materiales estructurales? Como no es práctico una evaluación de muchos metales se opta por analizar un material poco estudiado en esta dirección, como lo es la plata.

Después de analizar la obtención de plata y su oxidación se propone estudiar el mecanismo de obtención de plata por depósito electroquímico y la oxidación del metal por métodos electroquímicos. Aquí se propone una serie de diferentes configuraciones que se analizan por métodos eléctricos y se analizan los resultados por métodos analíticos.

Aquí se describe qué se midió y se trata de relacionar la información que se puede obtener de estos experimentos para entender los procesos de transformación de los materiales.

3.1 Materiales

3.1.1 Reactivos

- AgNO_3
- KSCN
- Etilénglicol
- FNH_4
- H_2O desionizada
- Etanol
- Acetona
- Brasso

3.1.2 Material y equipo de laboratorio

- Resistencias de varios tamaños
- Guantes de látex para manipulación de reactivos
- Computadora
- Software Matlab
- Multímetro
- Capacitores (polímero)
- Lock-in
- Electrómetro
- Fuente de poder
- Balanza analítica
- Electrodo de ITO
- Electrodo de Ag
- Electrodo de Pt
- Electrodo de referencia (calomel)
- Potenciostato
- Celda de polímero
- Soportes de latón para MEB
- Franela
- Vasos de precipitados
- Ultrasonido
- Pinzas de sujeción
- Plataforma de unice
- Caja Petri
- Papel de grafito de doble cara
- MEB
- Equipo de difracción de rayos X
- Campana de extracción
- Perfilómetro
- Protoboard

3.2 Métodos

- Electrodeposición

- Espectroscopia de impedancia (ES)
- Microscopio electrónico de barrido (MEB)
- Difracción de rayos X (DRX)
- Perfilometría

3.3 Diseño experimental

3.3.1 Preparación del electrodo de ITO

1. Se partieron en 3 con la ayuda de un cortador de vidrio ligeramente engrasado (para que resbalara bien). El corte se realizó por la parte opuesta al depósito de ITO.
2. Se limpió de la siguiente manera:
 - a) Se sumergieron en etanol con el fin de eliminar el aceite de corte.
 - b) Con ayuda de unas pinzas y sin tocar el ITO, se sacaron del etanol y se introdujeron en acetona.
 - c) Se les dió un ultrasonido por 5 minutos.
 - d) Pasado el tiempo se sacaron con cuidado y se introdujeron en un vaso de precipitado con etanol donde se dejaron hasta que se usaron.

3.3.2 Preparación del electrodo de Ag

1. Se cortaron placas de 1.5 cm^2 de Ag 99.9% pura y con un espesor de 0.25 mm. Posteriormente, se pulió con una lija seca de alúmina.
2. Se limpió de la siguiente manera:
 - a) Se sumergieron en etanol con el fin de eliminar las impurezas del lijado.
 - b) Con ayuda de unas pinzas y sin tocar el electrodo, se sacó del etanol y se introdujo en acetona.
 - c) Se les dió un ultrasonido por 5 minutos.

- d) Pasado el tiempo se sacaron con cuidado y se introdujeron en un vaso de precipitado con etanol donde se dejaron hasta que se usaron.

3.3.3 Preparación de la celda

1. La composición del electrolito fue variable dependiendo del experimento que se realizó, pero en todos los casos esta mezcla se dejó reposar 1 hora mínimo.
2. Pasado el tiempo, se montaron los electrodos en la celda como se muestra en la Figura 3232.
3. Los electrodos se conectaron al circuito como se explica a continuación.

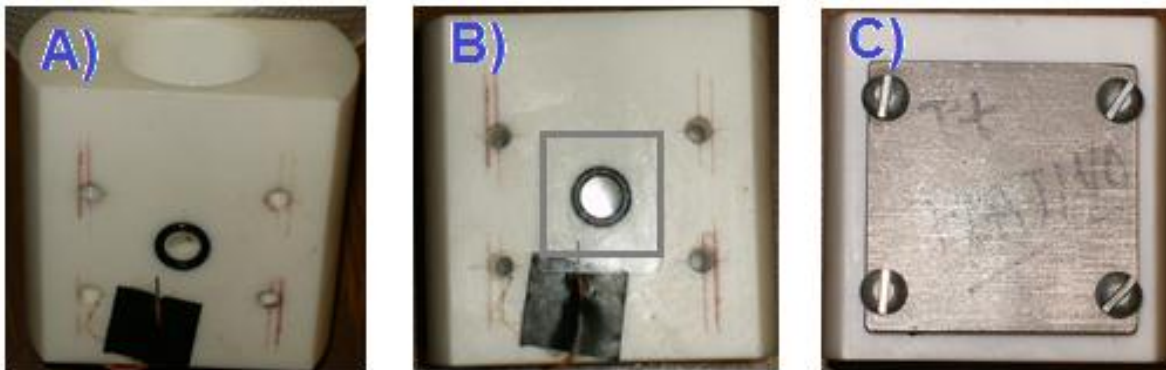


Figura 32. Montaje de los electrodos en la celda. A) Celda sin electrodo (el alambre que se observa en la figura se usó cuando se trabajó con el electrodo de ITO para hacer contacto, en el de Ag no era necesario). B) Celda con el electrodo (el cual se colocaba donde está el recuadro gris). C) Celda lista para usarse; el electrodo está fijo (Elaboración propia).

3.3.4 Calibración del equipo

1. Primeramente se calibró el lock-in con el programa de Matlab `calibracionlockin.m`.

2. Después se corrieron varias pruebas con un resistor y un capacitor polimérico en serie (para simular la celda) con el programa de Matlab plata1.m o plata2.m según el caso.
3. Como los resultados fueron buenos y confiables, se procedió a realizar el experimento con la celda.
4. Los datos experimentales fueron capturados con el programa de Matlab plata1.m (para depósitos) y plata2.m (para estructuración) (ver anexo).

3.3.5 Conexión del circuito eléctrico

La conexión se efectuó como se muestra en la Figura 33 para el depósito de plata y en la Figura 34 para la formación de nanoestructuras de plata.

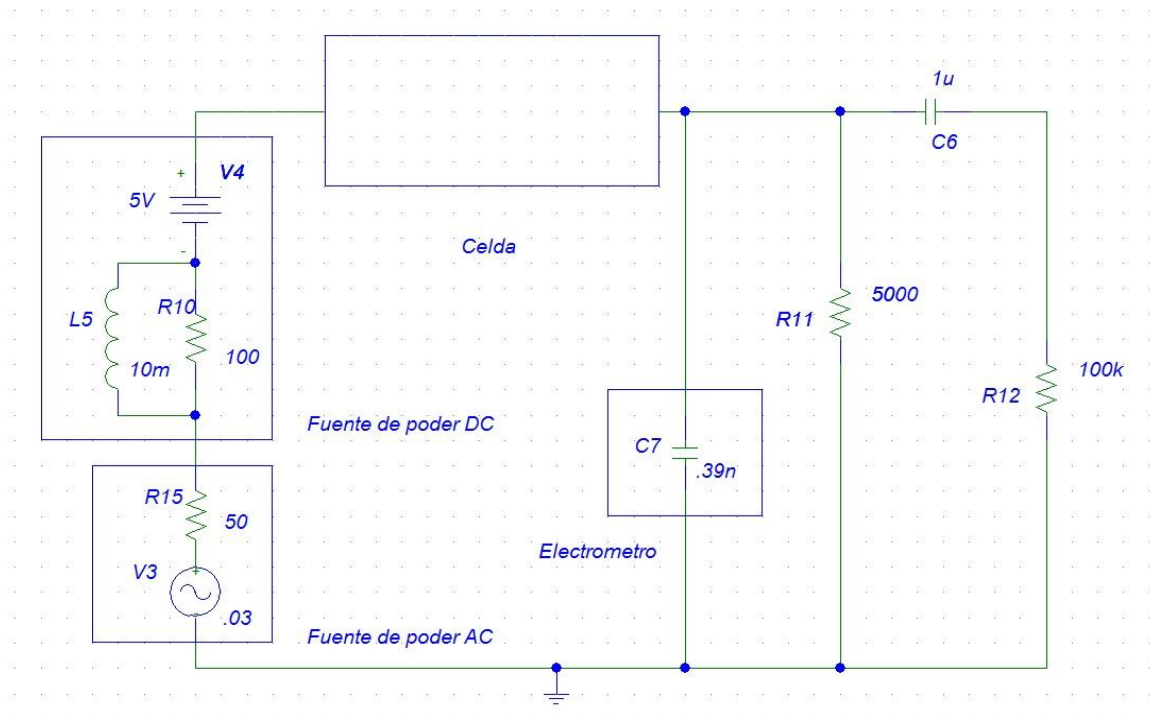


Figura 33. Esquema del circuito empleado en el depósito de plata (Elaboración propia).

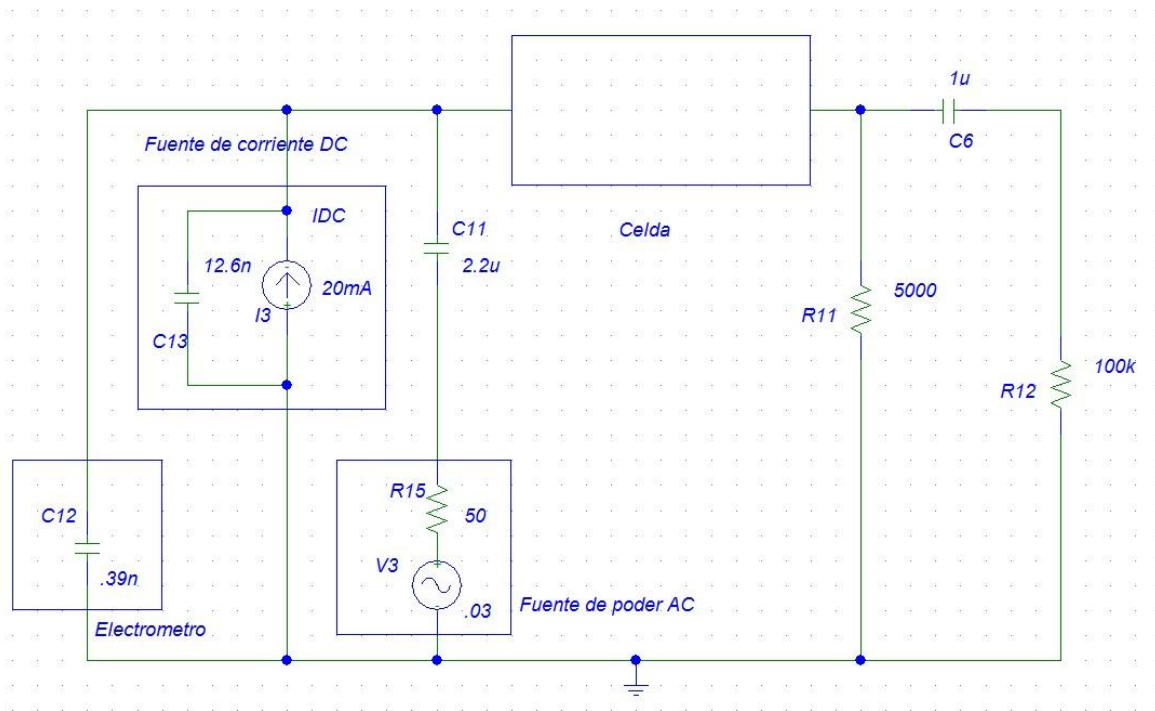


Figura 34. Esquema del circuito empleado en la formación de nanoestructuras de plata (Elaboración propia).

3.3.6 Condiciones del experimento

3.3.6.1 Electroquímica (depósitos)

1. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.
2. Los electrodos usados fueron ITO y Pt.
3. Se programaron 5 barridos para tener un tiempo constante de 5 minutos.
4. Los datos fueron capturados con el programa de Matlab plata1.m.
5. Para monitorear la temperatura y el pH en la celda, se usaron un termostato y un medidor de pH respectivamente.
6. El mismo programa de Matlab (plata1.m) nos da las gráficas de Nyquist, amplitud y fase.
7. Se realizaron 8 experimentos (cada uno por duplicado), variando el voltaje y la composición del electrolito; las variables son mostradas en la Tabla 5.

	V	AgNO ₃ (M)	KSCN (M)
L	1	4x10 ⁻³	0.34
H	5	8x10 ⁻³	0.68
Control	5	4x10 ⁻³	0.68

Número de muestra	V	AgNO ₃	KSCN
1	L	L	L
2	H	L	L
3=control	H	L	H
4	L	L	H
5	L	H	L
6	L	H	H
7	H	H	L
8	H	H	H

Tabla 5. Variables empleadas en depósitos de Ag (Elaboración propia).

3.3.6.2 Electroquímica (estructuración)

1. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.
2. Se programaron 1000 barridos para tener un tiempo constante.
3. Los datos fueron capturados con el programa de Matlab plata2.m.
4. Los electrodos usados fueron Ag y Pt.
5. El electrolito consistió en 90 mL de etilenglicol y 0.25 g de NH₄F.
6. Se trabajó a una $I_{\text{máx}} = 20$ mA.
7. Para monitorear la temperatura y el pH en la celda, se usaron un termostato y un medidor de pH respectivamente.
8. El mismo programa de Matlab (plata2.m) nos da las gráficas de Nyquist, amplitud y fase.

3.3.7 Preparación de las muestras para caracterización en el MEB.

1. Pulir los soportes de latón donde se colocará la muestra, con brasso y una franela.
2. Una vez terminado el pulido, se colocaron los soportes en un vaso de precipitados con acetona (grado reactivo) y se le dio 4 minutos en el ultrasonido; esto con el fin de eliminar el aceite con el cual se pulieron.
3. Transcurridos los 4 min., se sacaron con cuidado y ayuda de unas pinzas y se colocaron en una plataforma de unicel previamente agujerada para éstos.
4. Por último se montaron las muestras con la ayuda de pinzas y cinta de grafito de doble cara.

Nota: Para caracterización en difracción de rayos X y en perfilometría, no se requirió ninguna preparación previa.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos, de acuerdo a lo que se sabe de estos materiales y se correlacionarán con las variaciones de los experimentos.

Este trabajo estuvo dedicado a la recolección de información acerca del depósito y la estructuración de la plata y/o su óxido, por lo que dividiremos el capítulo en dos secciones: resultados de electrodepositos y resultados de electroquímica (estructuración), comenzando con el primero.

4.1 Resultados de electrodepositos

En esta sección se mostrará un método optimizado de diseño experimental para la síntesis, que hace uso de técnicas estadísticas como las desarrolladas por Taguchi. La idea general consiste en determinar cuáles parámetros electroquímicos y de qué forma estos afectan a los materiales sintetizados; después de una revisión bibliográfica, se determinó que los parámetros clave a controlar eran 3 (Tabla 5):

1. Potencial o voltaje de anodización. Dado que el voltaje de polarización afecta la morfología y formación de las estructuras de plata, debido principalmente a que este determina la magnitud del campo eléctrico a través de la capa barrera.
2. Concentración de AgNO_3 . Es uno de los parámetros más importantes en el crecimiento de las nanopartículas de plata debido a que, si se encuentran limitados los iones Ag^+ el depósito es pobre e inservible y las nanoestructuras no llegan a formarse, sin embargo, si se adiciona en exceso si se llegan a obtener pero se desperdicia reactivo.
3. Concentración de KSCN . El ión tiocianato puede actuar como nucleófilo tanto en el azufre como en el nitrógeno (es un ligando ambidentado) y puede servir de puente entre dos metales (en este caso entre el K^+ y Ag^+), si se tiene en exceso la reacción no se lleva a cabo debido a que forma conglomerados con la plata y si lo tenemos en bajas cantidades no alcanza a funcionar como catalizador para que la reacción se lleve a cabo.

Existen otras variables que pueden afectar considerablemente los resultados finales tales como: pH (existe una alta velocidad de disolución del óxido de plata en electrolitos ácidos, por esta razón los experimentos realizados se mantuvieron en un pH de 5 ± 0.5 según la prueba en cuestión), tiempo (la duración del proceso también es otra variable importante ya que este depósito se da en los primeros 5 minutos, después ya no cambia nada), temperatura (este es un parámetro de gran importancia porque afecta la velocidad de disolución, por ejemplo: a bajas temperaturas se imposibilita la reacción). Es importante aclarar que estas variables si fueron monitoreadas y registradas como condiciones estándar del trabajo.

Una vez seleccionados los parámetros clave a controlar, se procedió a trabajar con una estrategia experimental estadísticamente eficiente que usa experimentos factoriales fraccionados basado en el uso de arreglos ortogonales que minimicen la repetitividad, el costo y el tiempo de experimentación. Se propuso un arreglo

ortogonal (Ross, 1996) con los 3 factores mencionados y dos niveles para cada uno de ellos (Tabla 5).

La principal razón al emplear el método de diseño experimental Taguchi, es que se usa arreglos ortogonales que permitan estudiar el espacio completo de los parámetros únicamente usando un número limitado de experimentos. Esta técnica de diseño experimental es ampliamente usada para la optimización de los parámetros de diversos procesos en aras de mejorar las propiedades de calidad por ejemplo, en algún producto.

Los estudios hasta hoy realizados para los electrodepuestos usan técnicas convencionales de diseño experimental (ven el efecto de un parámetro por su influencia en los resultados tras diversos experimentos donde únicamente se cambia éste y los demás permanecen fijos) que por lo general son más complejos (en relación al número de experimentos a realizar cuando se incrementa el número de variables, el tiempo que implica y su respectivo costo), llegan a ser repetitivos y no siempre conducen a los objetivos deseados. Así surge la idea del diseño experimental Taguchi (Ross, 1996) que radica en el potencial para indicar la influencia de las variables en los electrodepuestos.

4.1.1 Resultados de DRX

Como se puede ver en la Figura 35 (el difractograma de la muestra obtenida por electrodeposición), los picos obtenidos corresponden a plata, óxido de plata e ITO; con esto se puede asegurar que se depositó plata y/o su óxido en el sustrato de ITO.

En el transcurso del trabajo se observó una mezcla de resultados entre el óxido de plata y la plata depositada, al analizar las posibilidades para mejorar el control, se identifican varias posibilidades para lograrlo, por ejemplo, la sustitución del electrodo de platino por otro electrodo de plata podría mejorar la proporción de

depósito de plata, ya que el intercambio de carga sería tomar el ión metálico del electrodo de plata y solo transportarlo por el electrolito al electrodo de depósito.

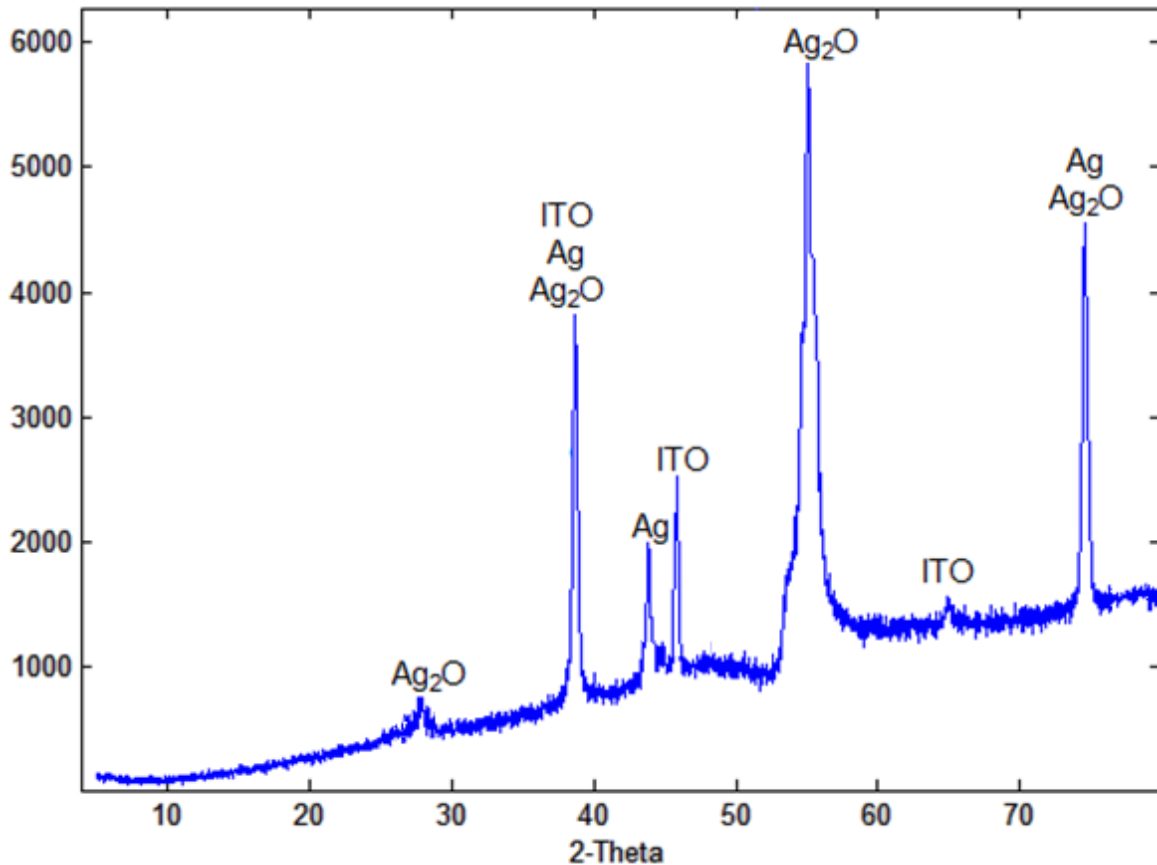


Figura 35. Diagrama de difracción de rayos X obtenido de los depósitos de plata en ITO (Elaboración propia).

4.1.2 Resultados del MEB

En la Figura 36, se puede observar una micrografía del depósito de plata en ITO; como podemos observar, las nanopartículas obtenidas tienen forma seccionada. Así mismo, podemos observar un análisis de los elementos presentes en la muestra analizada. El carbón observado se debe a la cinta doble carbón que se

usó para fijar la muestra y el oxígeno observado es porque el depósito de plata obtenido incluye Ag_2O .

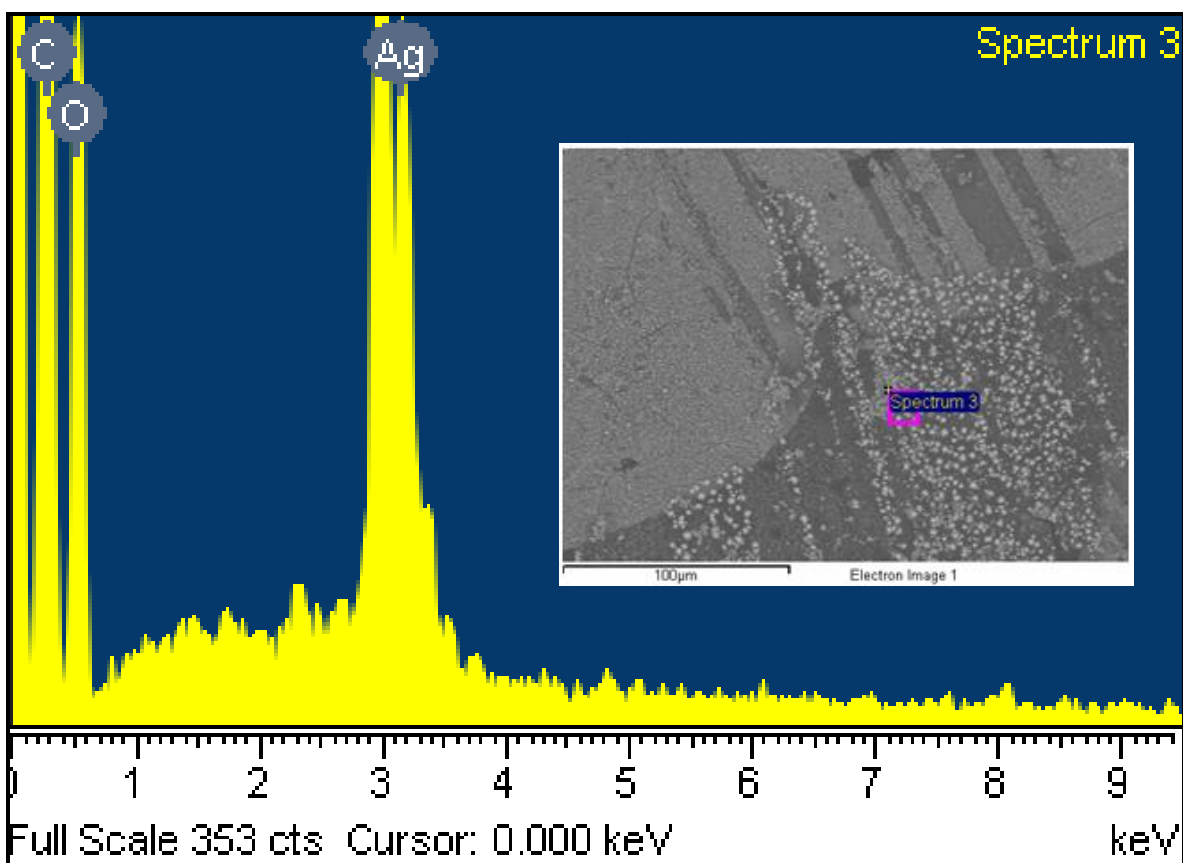


Figura 36. Depósito de Ag en ITO (Elaboración propia).

4.1.3 Resultados del perfilómetro

Las siguientes figuras (Figura 3737, Figura 3738 y Figura 3839) corresponden al análisis efectuado con el perfilómetro para determinar el espesor del depósito de óxido de plata en ITO.

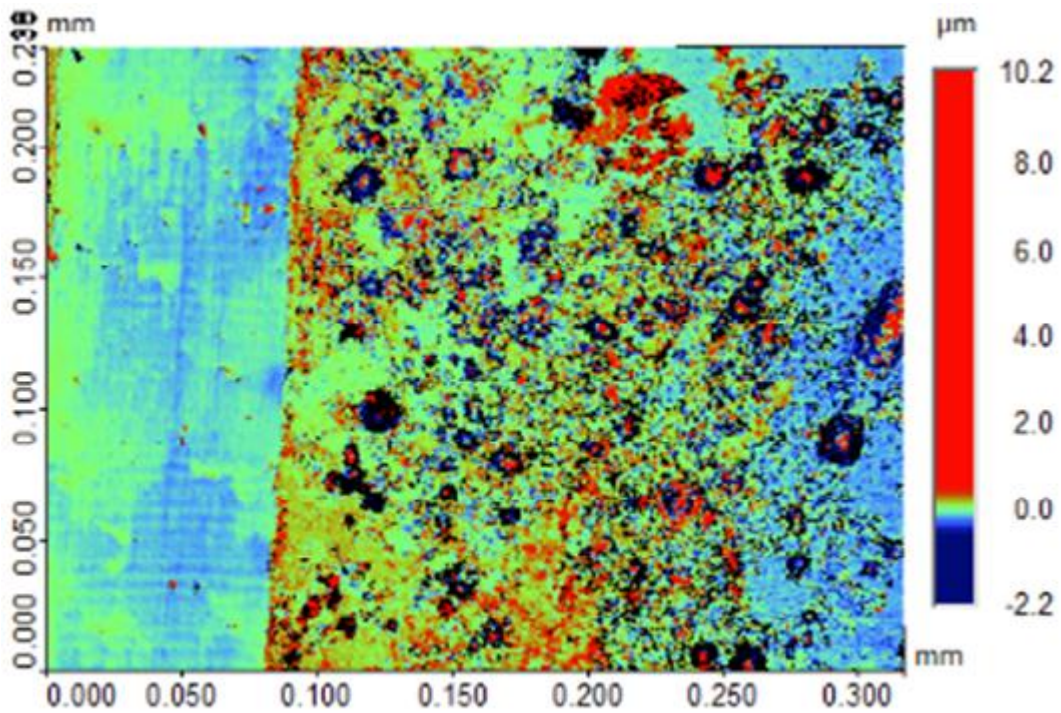


Figura 37. Imagen en 2D del depósito de óxido de plata en ITO (Elaboración propia).

Con la Figura 3737 nos damos una idea de la morfología del depósito, aunque es mejor observar la Figura 3839 porque tenemos una imagen más completa y en 3 dimensiones; la parte azul cian en la Figura 37 y azul en la Figura 389 casi lisa que se ve, corresponde a un rayón que se le hizo a la muestra para observar mejor el depósito.

La Figura 3738 nos muestra el análisis del espesor (Z) en la muestra, donde la zona R (roja) nos indica la parte sin depósito: $-0.181 \mu\text{m}$ y la zona M (verde) el depósito: $0.073 \mu\text{m}$ lo que nos da un espesor relativo de $0.254 \mu\text{m}$.

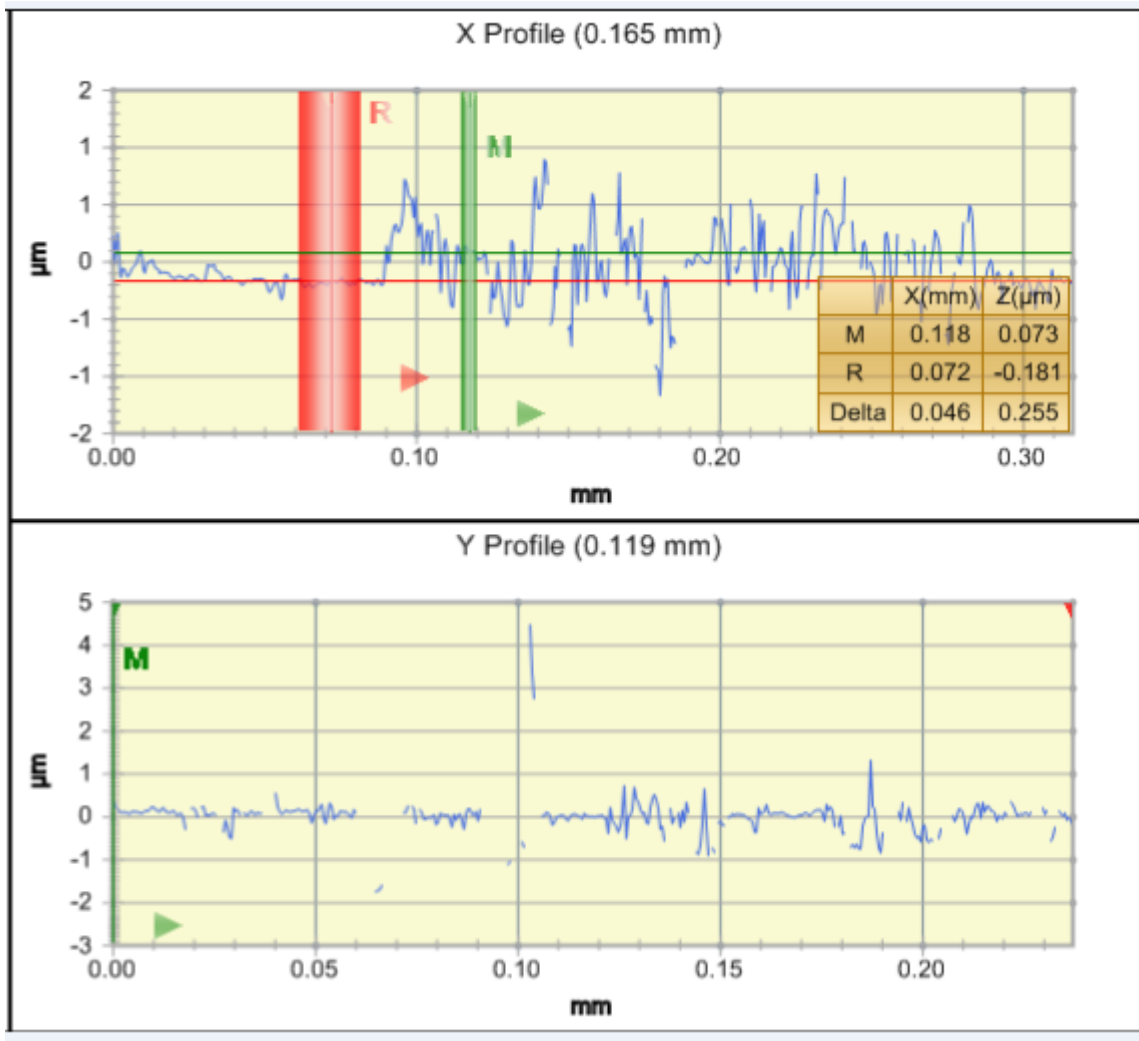


Figura 38. Análisis del espesor del depósito de óxido de plata en ITO (Elaboración propia).

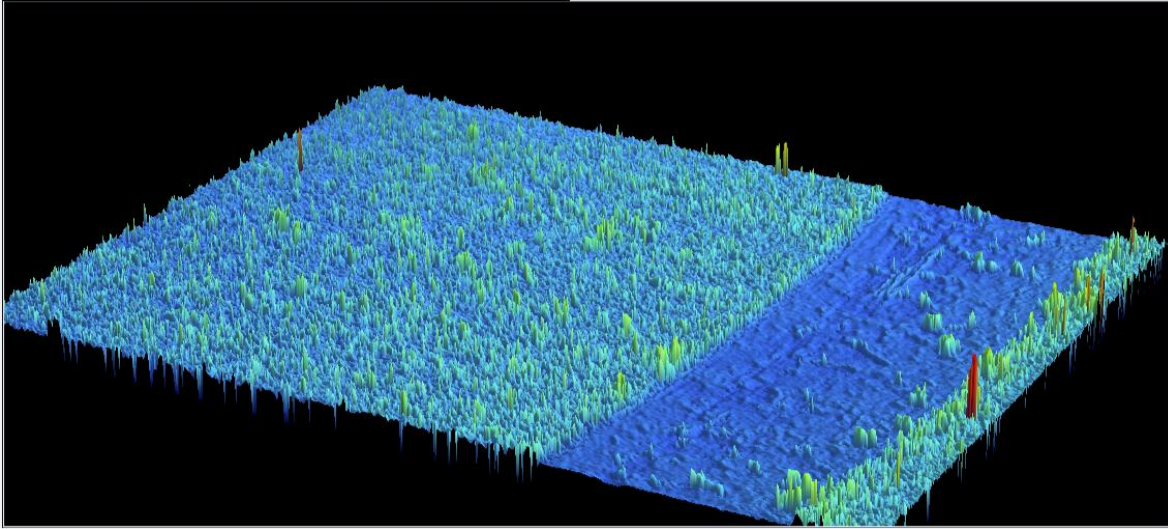


Figura 39. Imagen en 3D del depósito de óxido de plata en ITO (Elaboración propia).

4.1.4 Análisis de los resultados

La explicación de los procesos electroquímicos, que condujeron a la obtención de las variables eléctricas, que representan la evolución de los procesos fisicoquímicos en la obtención de depósitos de plata, se basa en las condiciones experimentales descritas en la Tabla 55 para la formación del electrolito y el potencial empleado; los electrodos usados fueron de platino e ITO.

A continuación se muestran las curvas obtenidas por impedancia (Figura 40); todas corresponden a la región controlada por la cinética en los electrodos. No se tuvo acceso a frecuencias menores a 1Hz, en realidad se requería de 1×10^{-3} Hz para ver el efecto de migración o difusión de los iones. Incluso en las figuras solo se delinee el inicio del medio círculo, sin embargo, con los valores experimentales, es posible delinear el círculo completo y los parámetros se pueden ver en la Figura 40.

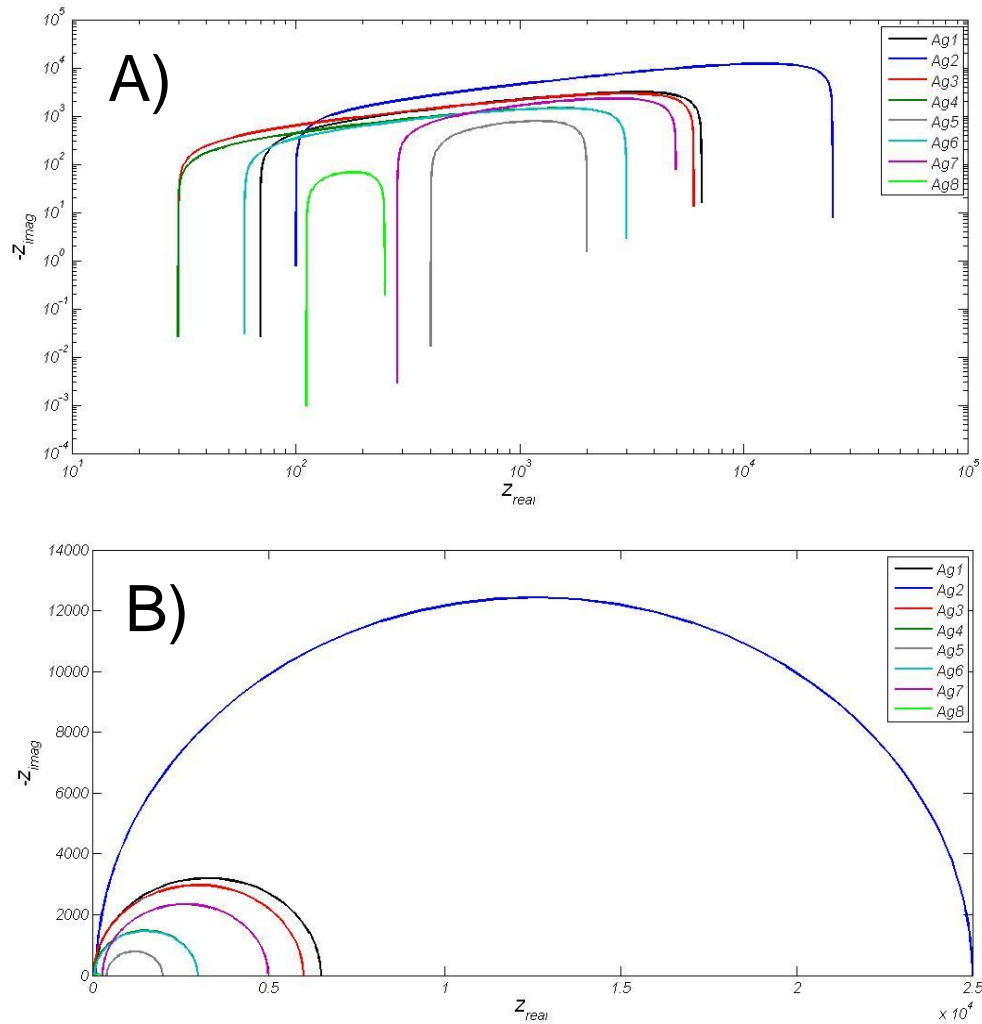


Figura 40. Curva de impedancia para plata depositada en el plano complejo. A) y B) son la misma, solo que A) es logarítmica y B) es lineal (Elaboración propia).

La Figura 41 nos muestra el circuito equivalente con los elementos que representan un comportamiento eléctrico similar al depósito de plata. Estos elementos se obtuvieron del análisis de la corriente directa y alterna, mientras se realizaba el depósito por el equipo de espectroscopia de impedancias. Los dispositivos de medición se describen en la Figura 3333.

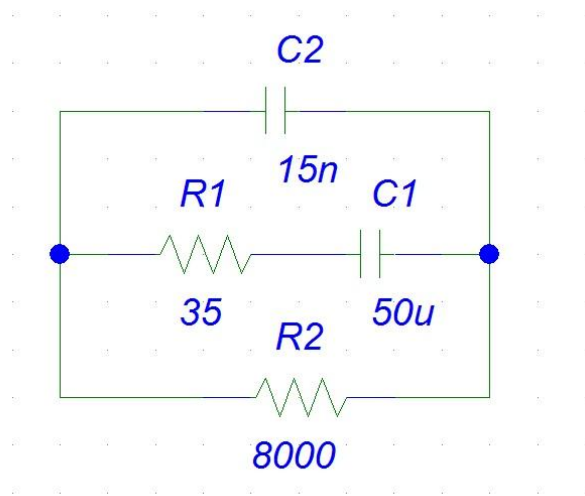


Figura 41. Modelo de la celda electroquímica para el depósito de plata (Elaboración propia).

Muestra	V	AgNO ₃	KSCN	R1	R2	C1	C2	RDC
Ag1	L	L	L	7k	70	60u	1p	3k
Ag2	H	L	L	25k	100	2u	0.01n	5k
Ag3	H	L	H	8k	30	55u	0.01n	3k
Ag4	L	L	H	4k	30	55u	0.01n	10k
Ag5	L	H	L	1400	400	100u	0.01p	9k
Ag6	L	H	H	3k	59	50u	1p	10k
Ag7	H	H	L	10k	283	500u	0.01p	4k
Ag8	H	H	H	500	111	1.8m	1.01p	3k

Tabla 6. Resumen de los datos experimentales para el depósito de Ag (Elaboración propia).

El análisis eléctrico de la celda del depósito, genera un circuito equivalente a la celda como se ve en la Figura 41; con solo 4 elementos es posible reproducir el comportamiento de la celda, con errores menores al 5%. Todas las muestras preparadas se analizaron por medio de 5 ciclos de barrido en frecuencias de 1 a 100 000 Hz.

El criterio que permitió la identificación de los elementos eléctricos y que permite seguir el desarrollo del proceso electroquímico, se basa en ajustar el voltaje en R12 de la Figura 3333 en magnitud y fase, además de la impedancia de la celda en su parte real e imaginaria. La Tabla 66 presenta el resumen de los resultados experimentales, la lista completa puede verse en el Apéndice A.

4.2 Resultados de Electroquímica (estructuración)

En esta sección hablaremos de la estructuración de un electrodo de plata. Primeramente hablaremos de lo encontrado en el electrolito y posteriormente pasaremos al análisis de la estructuración del electrodo.

Al realizar los experimentos, pudimos notar que el electrolito cambió de color: se empezó con un electrolito de etilenglicol y fluoruro de amonio (transparente) y después de los 1000 barridos de obtuvo un electrolito amarillo (20mA) o anaranjado (30mA).

Como en muchas nanopartículas, las propiedades ópticas y coeficientes de extinción (Figura 42) de las nanoestructuras de plata, están determinados por su tamaño.

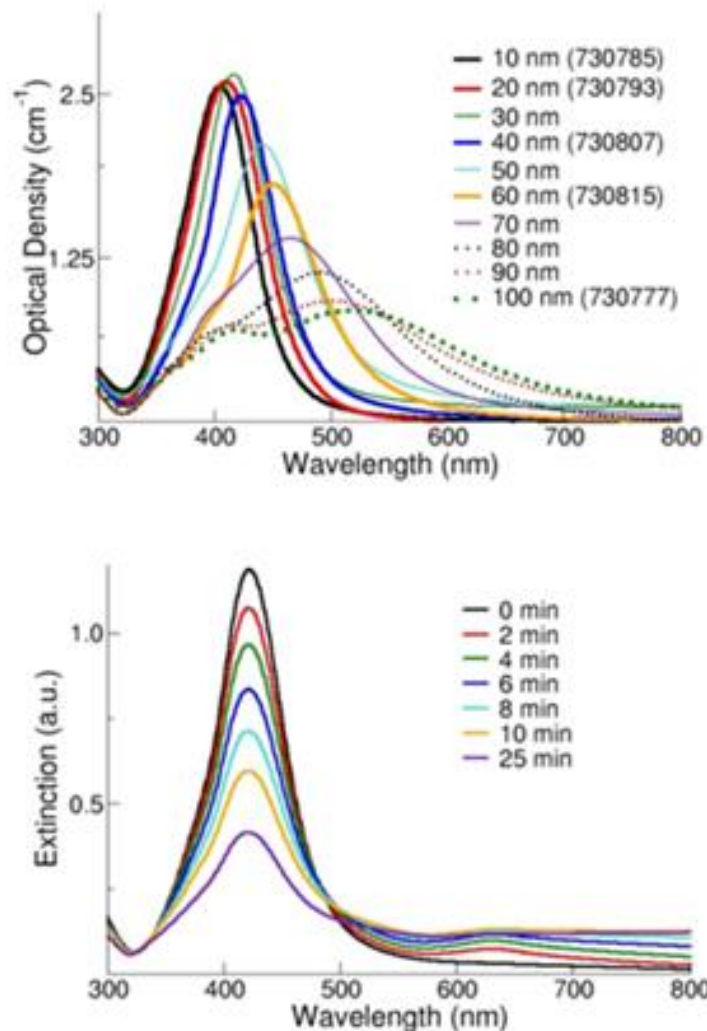


Figura 42. Coeficientes de extinción de nanopartículas de plata. Arriba: coeficiente de extinción (dispersión y absorción) para nanopartículas de plata con diámetro entre 10-100 nm en solución con concentración de masa de 0.02 mg/mL. Abajo: Coeficiente de extinción como función del tiempo para nanopartículas de plata después de agregar una sal estabilizadora a la solución (Ait, 2007).

Para determinar si el color obtenido correspondía a nanopartículas de plata, se analizó el electrolito por dispersión de luz, por TEM y por UV-Vis.; los resultados se muestran a continuación.

Para el electrolito amarillo (20mA), se obtiene por dispersión de luz que el tamaño que predomina de las nanopartículas es de 10nm (Figura 43) y esto se corrobora con la imagen del TEM (Figura 44).

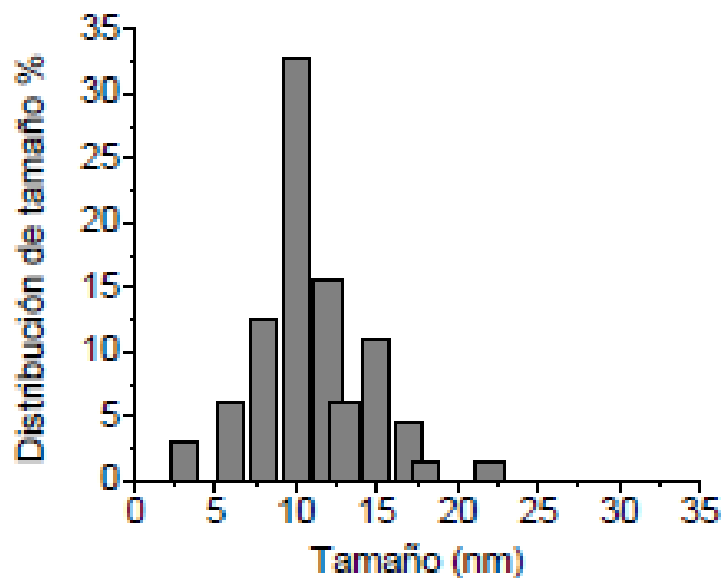


Figura 43. Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata obtenida por dispersión de luz en el electrolito expuesto a 20mA por 1000 barridos (Elaboración propia).

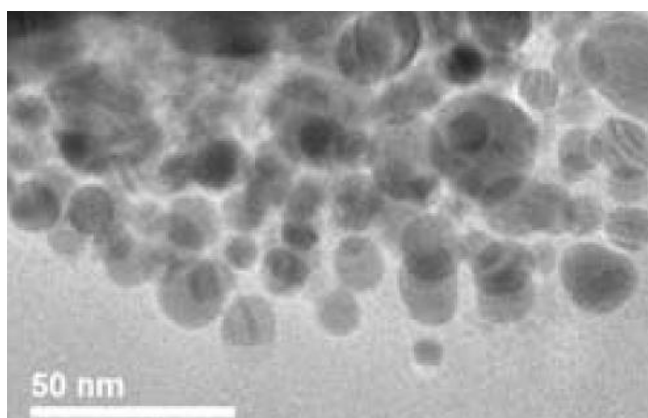


Figura 44. Imagen del TEM de las nanopartículas de plata obtenidas en el electrolito expuesto a 20mA por 1000 barridos (Elaboración propia).

Para el electrolito anaranjado (30mA) se obtiene por dispersión de luz que el tamaño que predomina de las nanopartículas es de 50nm (Figura 45) y esto se corrobora con la imagen del TEM (Figura 46).

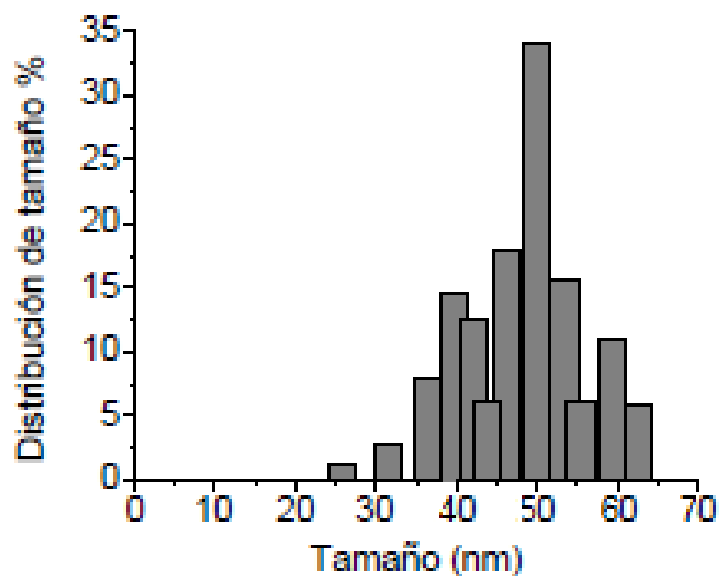


Figura 45. Distribución del tamaño de las nanopartículas de plata obtenida por dispersión de luz en el electrolito expuesto a 30mA por 1000 barridos (Elaboración propia).

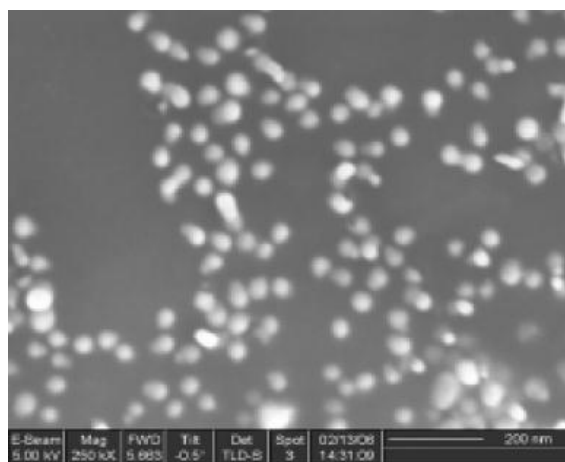


Figura 46. Imagen del TEM de las nanopartículas de plata obtenidas en el electrolito expuesto a 30mA por 1000 barridos (Elaboración propia).

Podemos decir, que en este caso, el cambio de color de la solución del metal se debe a la resonancia de plasma de electrones. En la Figura 47 podemos observar la absorbancia del electrolito sin usar (negro), a 20mA (azul) y a 30mA (rojo).

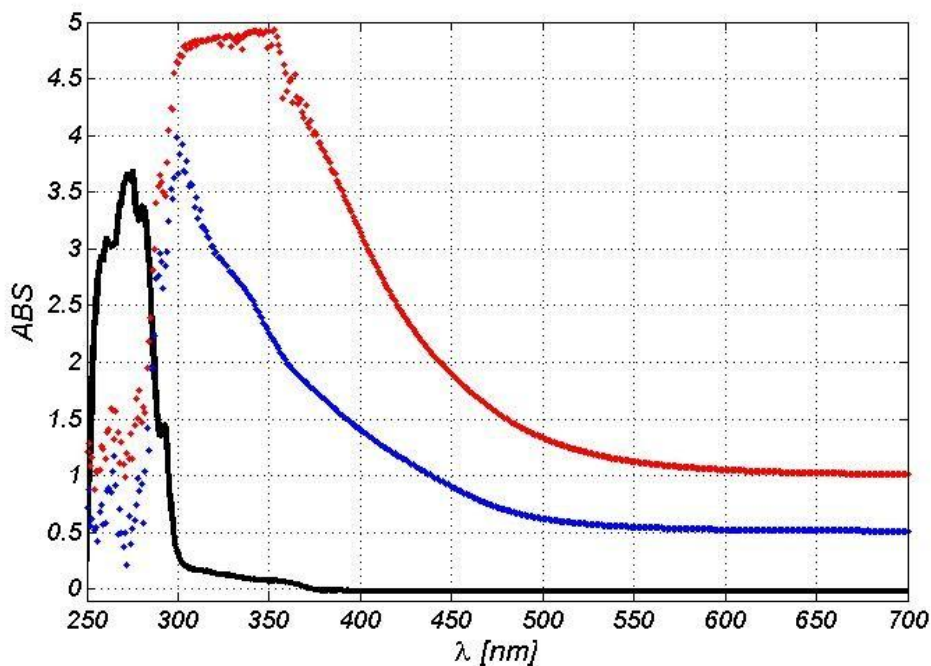


Figura 47. Absorbancia de las muestras obtenidas. La curva negra corresponde al blanco (electrolito sin usarse), la azul al sometido a 20mA y la roja a la de 30mA que por poca dilución se saturó, el pico probablemente corresponde a 350 nm (Elaboración propia).

Gracias a las técnicas usadas, supimos el tamaño de las nanopartículas suspendidas en el electrolito; ahora nos vamos a fijar en el electrodo de trabajo y su estructuración.

4.2.1 Resultados de DRX

Como se puede ver en la Figura 4848, los picos obtenidos en el difractograma corresponden a plata y óxido de plata; con esto se puede asegurar que se óxido el electrodo de plata, pero es necesario emplear otras técnicas de caracterización (como MEB) para asegurar que se estructuró.

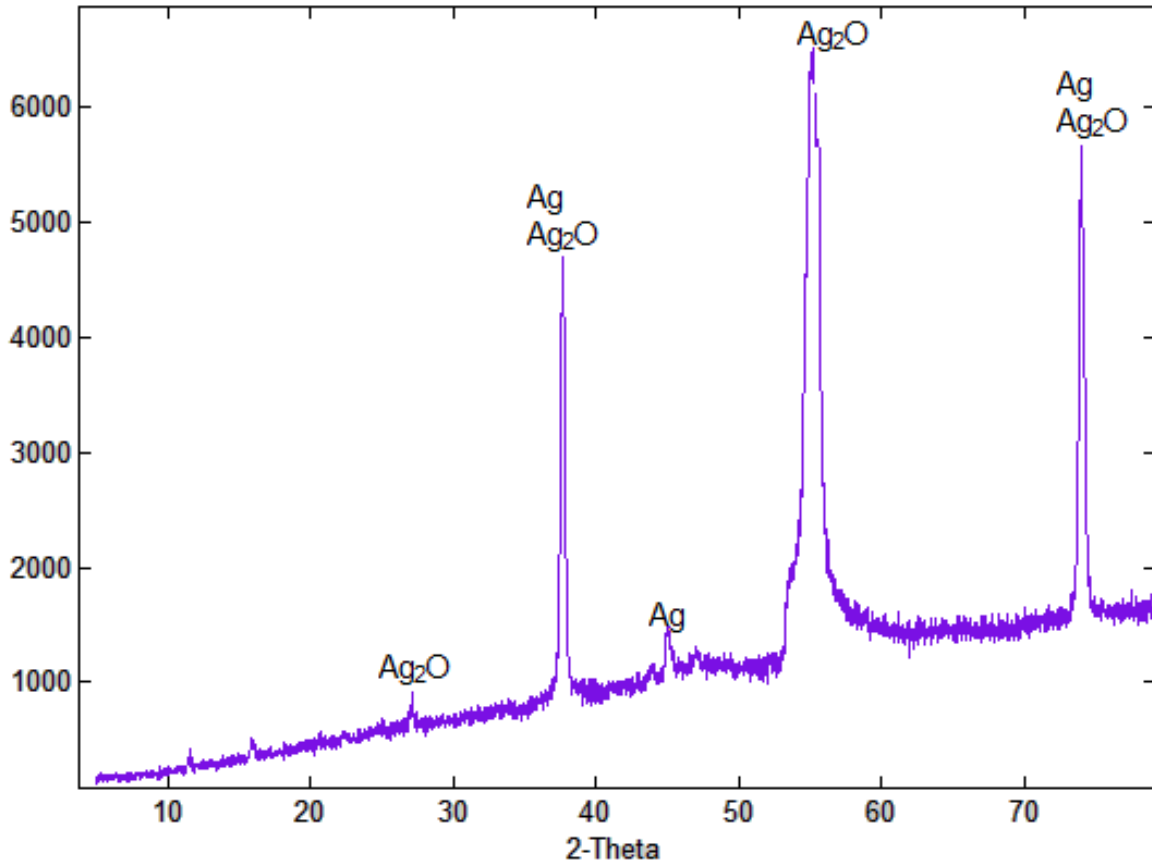


Figura 48. Diagrama de difracción de rayos X obtenido de la estructuración del electrodo de plata (Elaboración propia).

4.2.2 Resultados del MEB

En la Figura 4949, se puede observar una micrografía del electrodo de plata estructurado; como podemos observar, las nanopartículas obtenidas tienen forma

esférica. De igual manera, podemos observar un análisis de los elementos presentes en la muestra analizada. El carbón observado se debe a la cinta doble carbón que se usó para fijar la muestra, el oxígeno observado es porque el depósito de plata obtenido es Ag_2O y el nitrógeno quizá se deba al fluoruro de amonio que se usó en el electrolito.

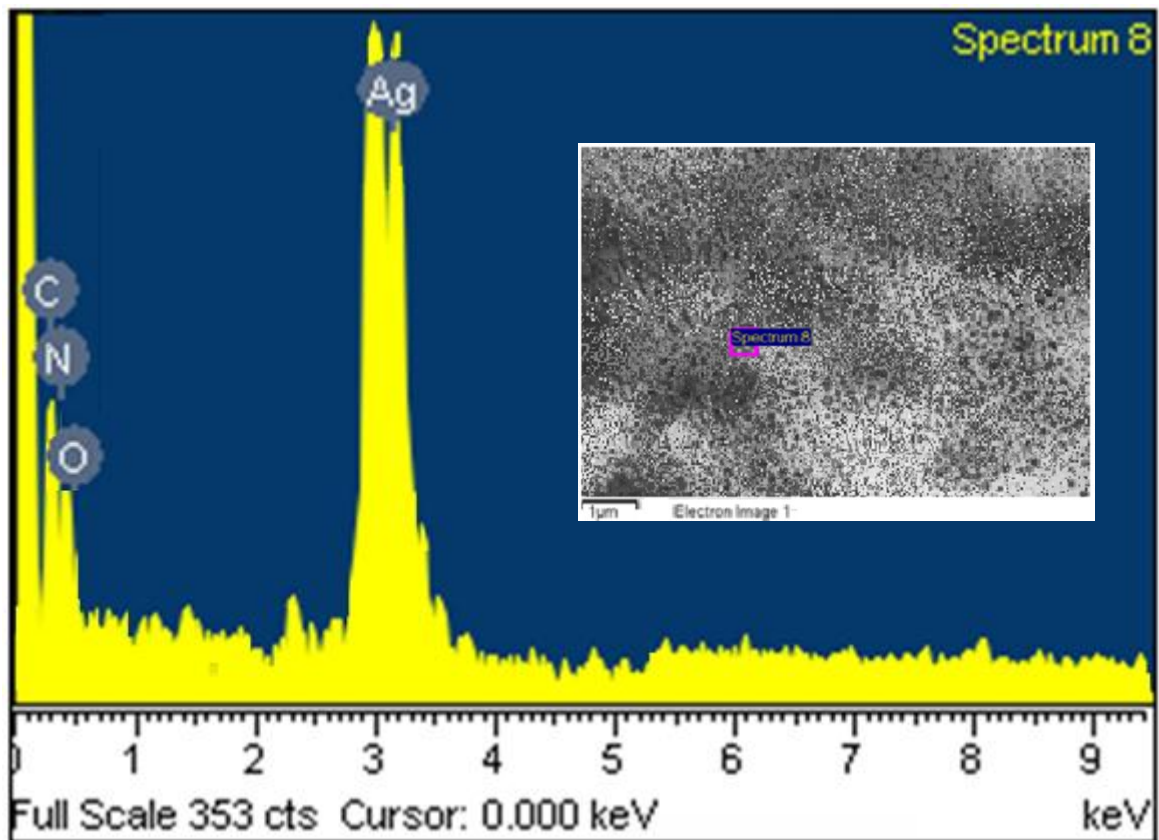


Figura 49. Plata estructurada (Elaboración propia).

4.2.3 Resultados del perfilómetro

Las siguientes figuras (Figura 5050, Figura 5151 y Figura 5252) corresponden al análisis efectuado con el perfilómetro para determinar el espesor del óxido de plata estructurado.

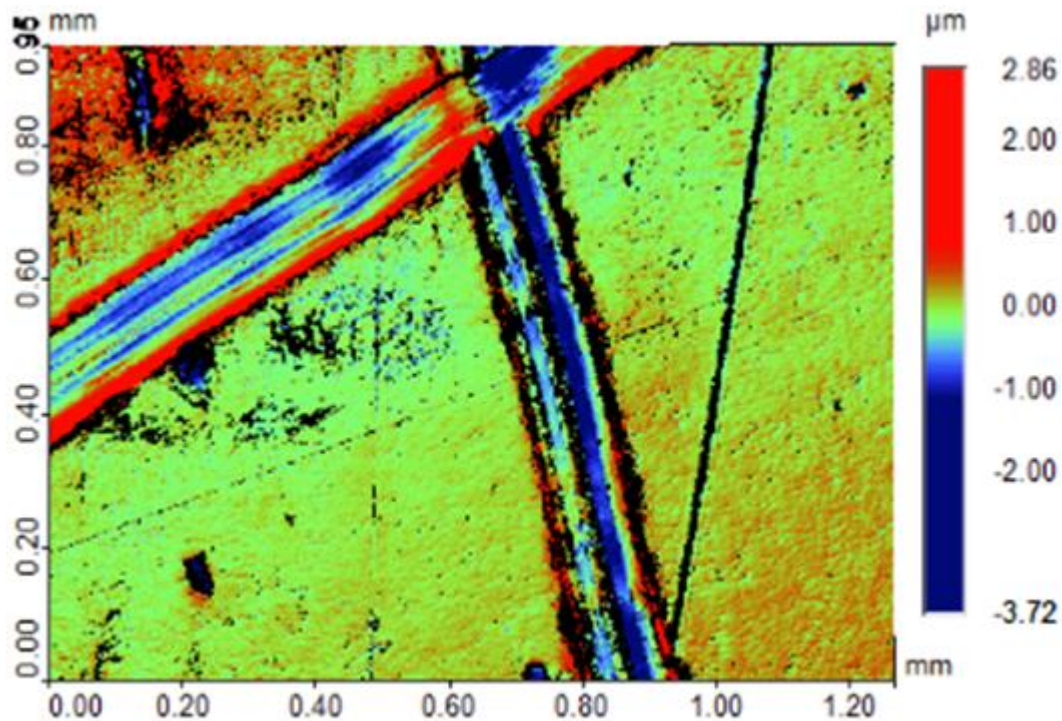


Figura 50. Imagen en 2D del óxido de plata estructurado (Elaboración propia).

Con la Figura 5050 nos damos una idea de la morfología del depósito, aunque es mejor observar la Figura 522 porque tenemos una imagen más completa y en 3 dimensiones; las líneas que se ven tanto en la Figura 5050 como en la Figura 522, corresponden a rayones hechos a la muestra para observar mejor el óxido de plata.

La Figura 5151 nos muestra el análisis del espesor (Z) en la muestra, donde la zona R (roja) nos indica la parte sin estructurar: $-1.381 \mu\text{m}$ y la zona M (verde) la estructuración: $-0.082 \mu\text{m}$ lo que nos da un espesor relativo de $1.299 \mu\text{m}$.

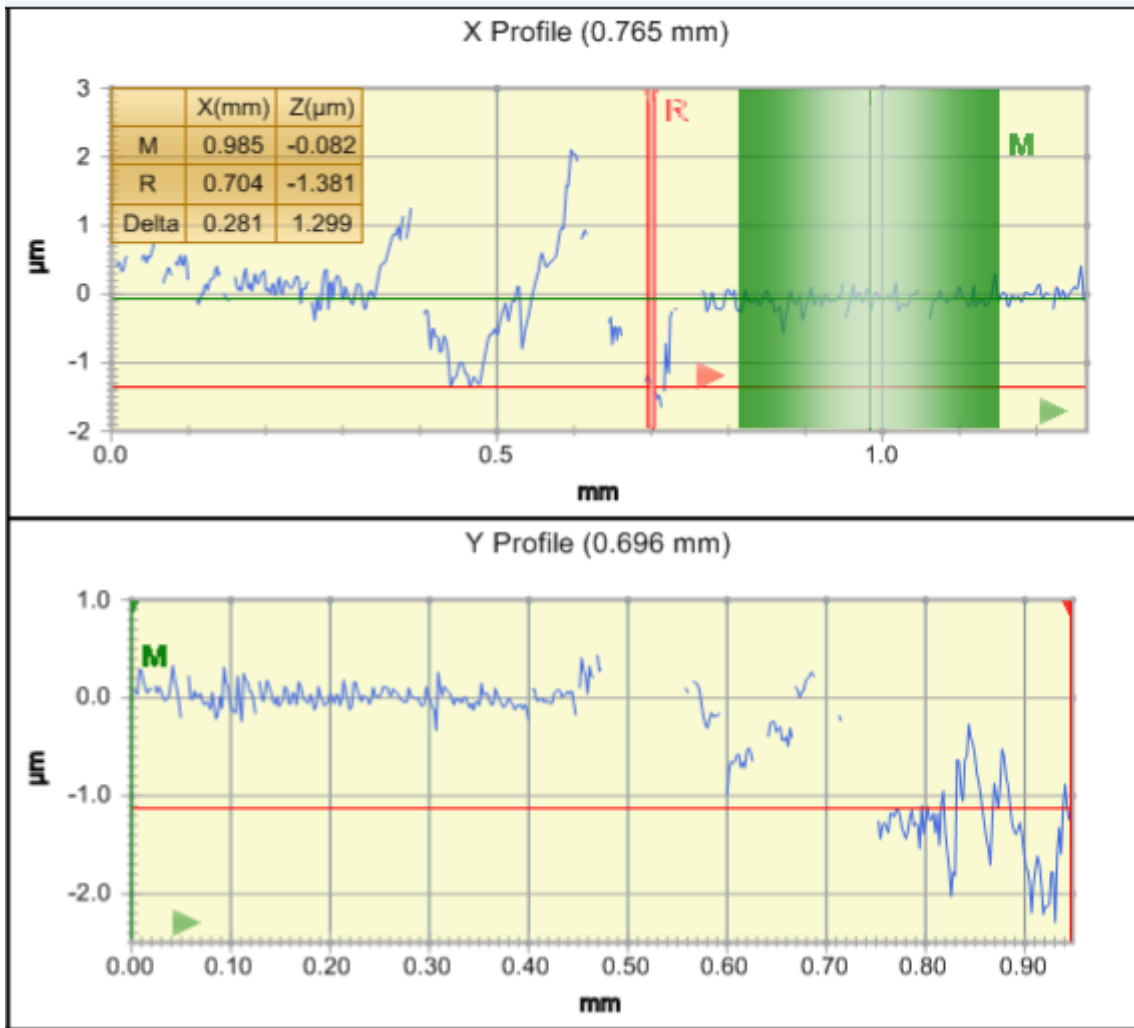


Figura 51. Análisis del espesor del óxido de plata estructurado (Elaboración propia).

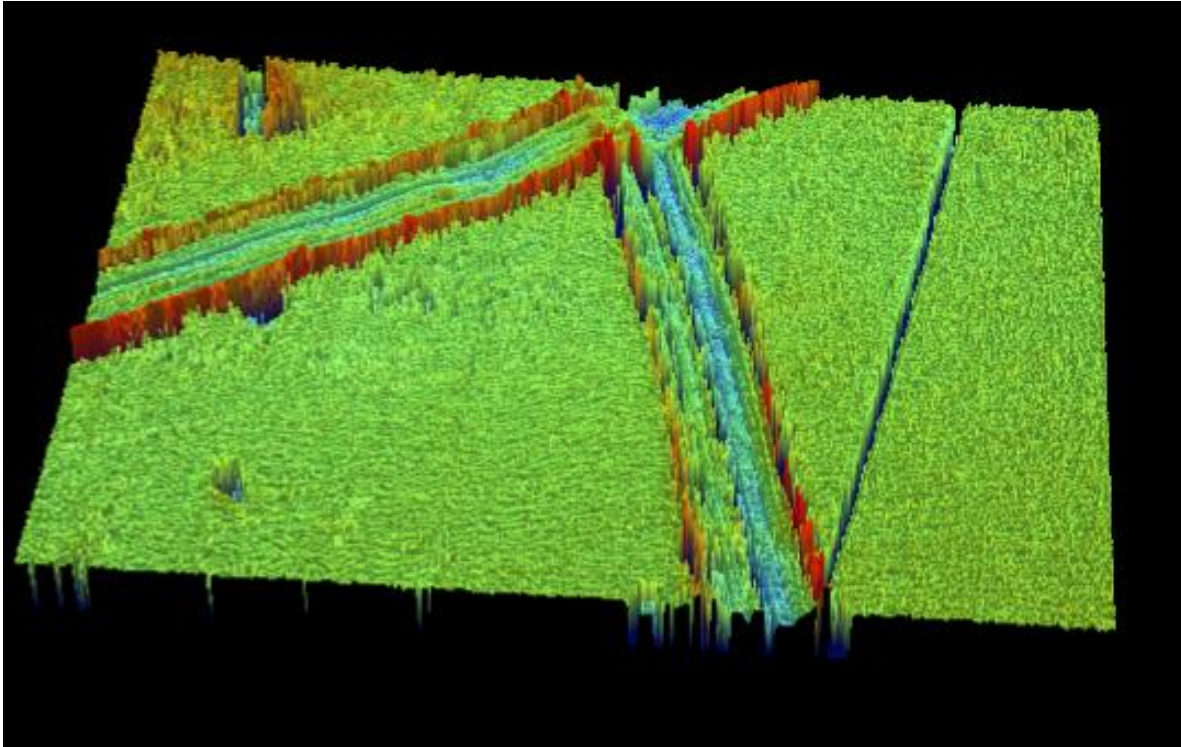


Figura 52. Imagen en 3D del espesor del óxido de plata estructurado (Elaboración propia).

4.2.4 Análisis de los resultados

Las nanopartículas de plata se obtienen por muy diversos métodos; al caracterizarse por microscopía electrónica de barrido, presentan una geometría distintiva como función de las dimensiones de la nanopartículas: de cúbica cuando el tamaño es menor a 100 nm y de octaedros cuando el tamaño es mayor a 100 nm, como se puede ver en la Figura 5353.

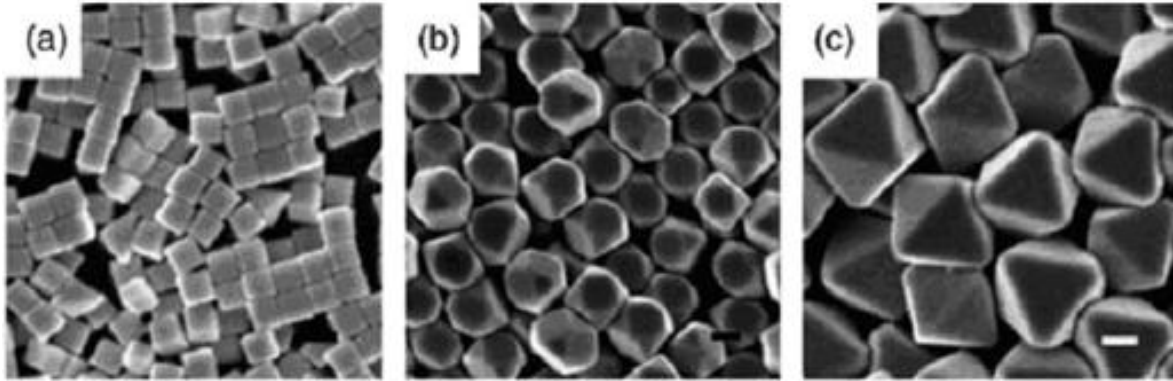


Figura 53. Imagen de MEB de nanopartículas de plata de diferentes tamaños. (a) cúbica, (b) cubo-octaédrica y (c) octaédrica. La escala está representada por la barra en las imágenes y es de 100nm (Ait, 2007).

En la Figura 344 se mostró el circuito equivalente con los elementos usados en la producción de nanopartículas de plata; los recuadros representan los elementos físicos, el circuito básico es en DC con un componente en AC para analizar la impedancia de la celda. En este caso, el electrómetro es usado para medir el voltaje suministrado en DC a la celda y el lock-in es usado para seguir la corriente alterna de bajo voltaje usada para muestrear la impedancia de la celda.

A continuación se muestra la curva obtenida por impedancia (Figura 54), esta corresponde a la región controlada por la cinética en los electrodos. Se observa que disminuye la resistencia y después la aumenta, esto es en función de la posible composición del electrodo de plata, ya que al principio el flúor ataca al electrodo dejando plata limpia (aumenta la conductividad) posteriormente, se forma el óxido y este hace que disminuya la conductividad.

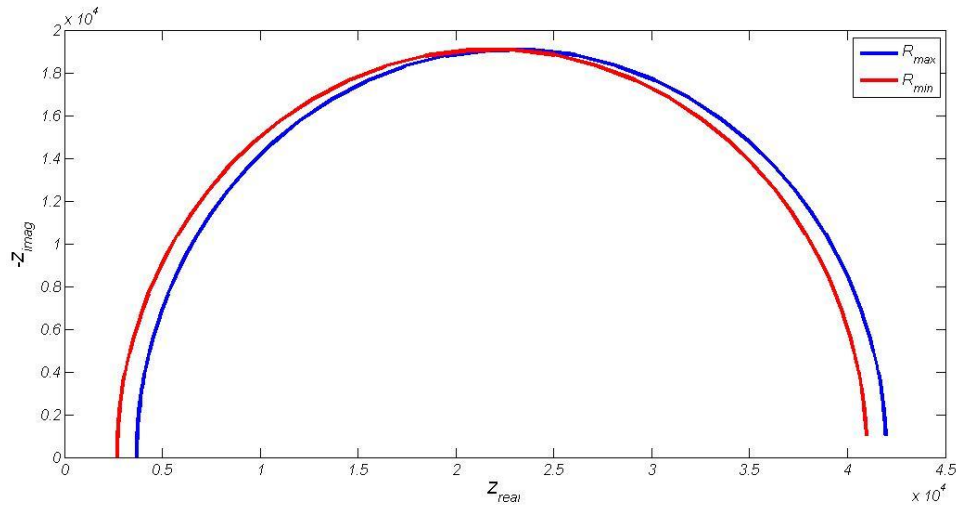


Figura 54. Curva de impedancia para estructuración de la plata en el plano complejo. (Elaboración propia).

La producción de estas nanopartículas puede ser analizada como una celda equivalente (Figura 55) ya que, partiendo de 4 elementos y la curva de impedancia, es posible reproducir el comportamiento de la celda. De estos cuatro elementos eléctricos equivalentes sólo uno fue cambiando durante el experimento: R1.

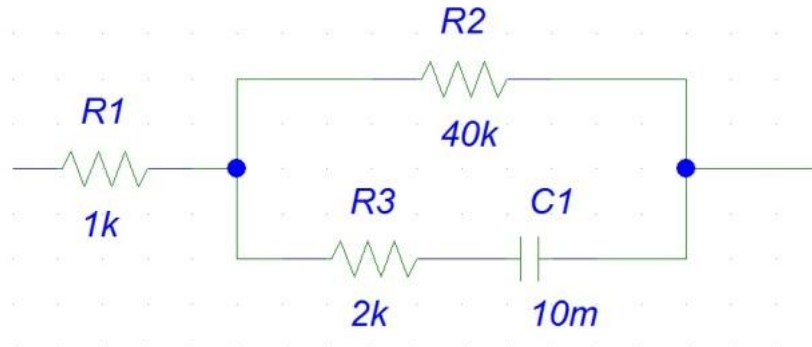


Figura 55. Modelo de la celda para la estructuración de la plata (Elaboración propia).

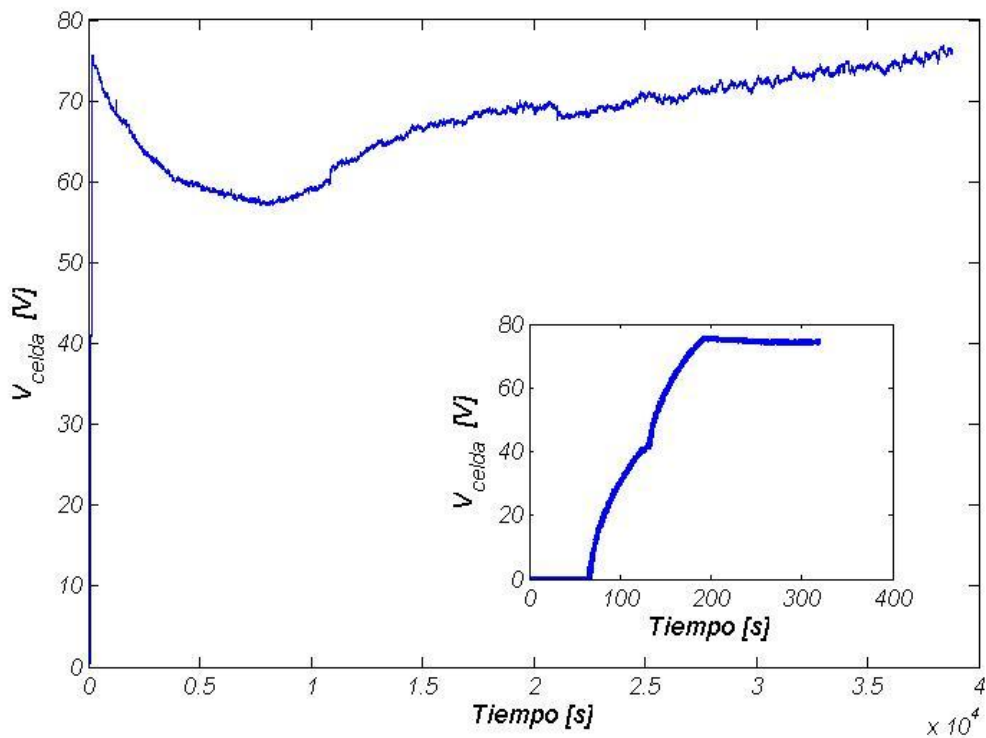


Figura 56. Gráfica experimental de voltaje vs tiempo (Elaboración propia).

El experimento se realizó a corriente constante (20 mA) con 608 barridos de frecuencias de 1 a 100,000 Hz; la Figura 56 muestra el voltaje de celda (proporcional a la corriente continua de la resistencia de celda, debido a que el experimento se llevó a cabo a corriente constante) a través del tiempo y la Figura 57 muestra el voltaje suministrado por la fuente de corriente, lo cual indica la variación de la resistencia en DC.

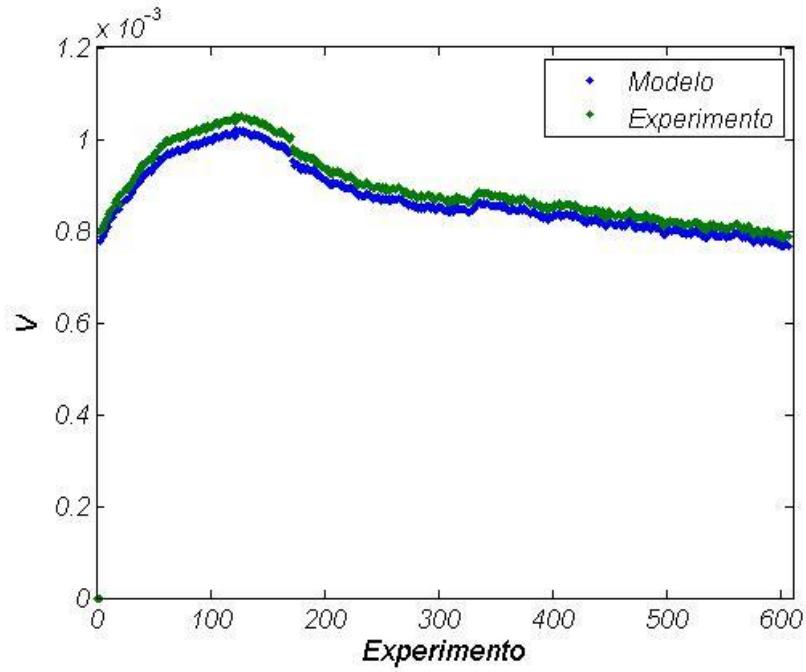


Figura 57. Gráfica experimental del voltaje en función de los experimentos (Elaboración propia).

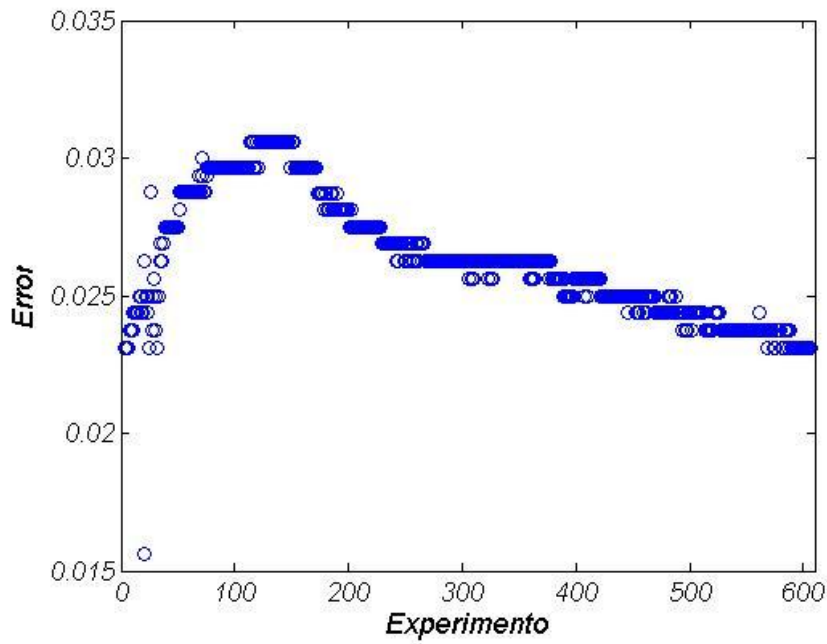


Figura 58. Error calculado experimentalmente (Elaboración propia).

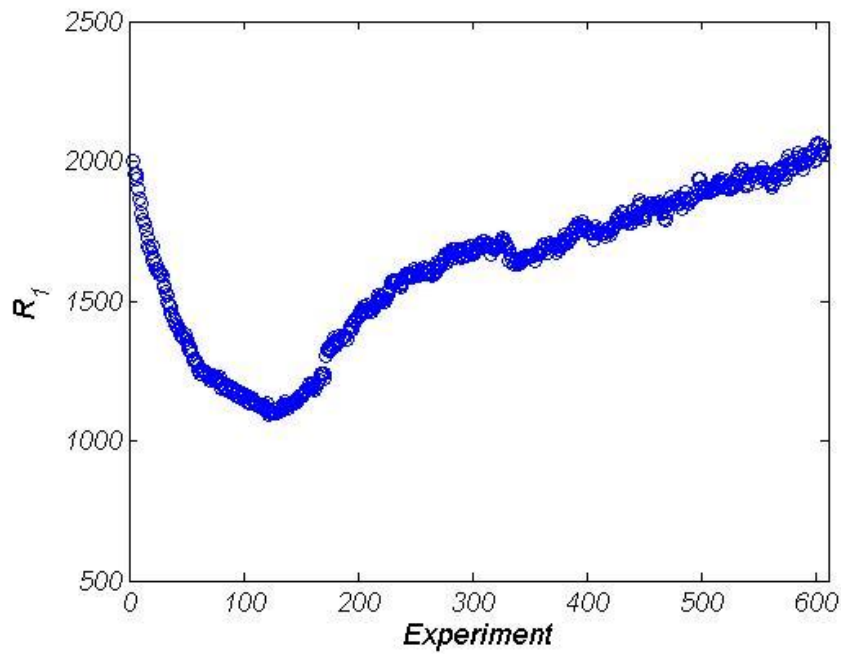


Figura 59. Elemento variable en el experimento (Elaboración propia).

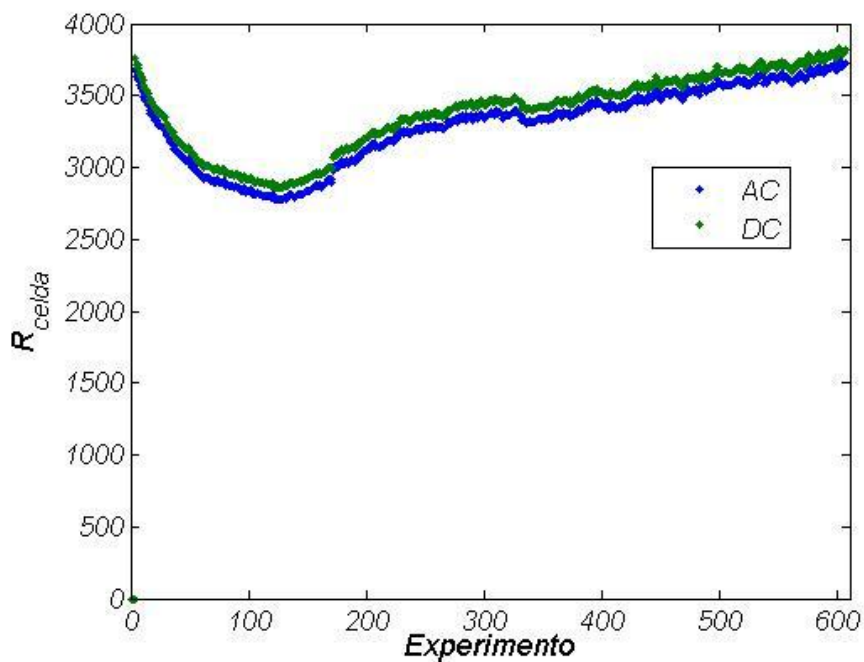


Figura 60. Comparación de la parte real de la impedancia de la celda vs la resistencia en DC (Elaboración propia).

En la Figura 5858, se observa el error al ajustar el modelo de la celda con los resultados experimentales; esta diferencia fue menor al 3% en todos los casos y la Figura 5959 nos muestra la variación de R_1 (único elemento variable) a lo largo del experimento.

La Figura 6060 hace una comparación de la parte real de la impedancia de la celda y la resistencia en DC durante el experimento; en esta comparación, los valores usados fueron: $R_3=1750$, $R_2=40000$, $R_1=$ de acuerdo con la Figura 5959 y $C_1=10$ mF.

El modelo de formación (estructuración) o electrodepósitos debe incluir los siguientes aspectos:

1. Conceptos de equilibrio y mínima energía.
2. Conceptos de inicio de oxidación o depósito.
3. Conceptos de estado estacionario que permite continuar un proceso de crecimiento.
4. Conceptos de química asociados con variación del ambiente.
5. Nuevas condiciones que permiten cambiar hacia destrucción de las estructuras.

La forma que observamos es un resultado del equilibrio y de la minimización de la energía. En su etapa inicial los procesos químicos están en segundo orden, la presencia o ausencia de óxido inicial, la disolución de la plata o del óxido está supeditada a la formación de estructura de los iones. Los conceptos importantes es la cantidad de iones que se pueden acumular para mantener el equilibrio con el voltaje aplicado. La solvatación de los propios iones, permiten que la densidad de carga pueda ser más intensa, siguiendo las reglas de atracción y repulsión electrostáticas. La forma seccionada de las nanopartículas, muestra una estructura en equilibrio que hace referencia a la minimización de energía de las estructuras electrostráticas. La carga que se acumula en la superficie de la plata (iones de flúor) o del ITO (iones de plata) definen el proceso inicial. La condición de solvatación o apantallamiento permite definir el arreglo de cargas en la

superficie, de manera análoga a imanes flotando en la superficie del agua, el arreglo de estas fuerzas requiere que se minimice la energía, lo que puede conseguirse al adquirir esta forma. Cabe señalar que la fuerza electrostática es más intensa que las asociadas con la gravedad o el movimiento browniano.

La siguiente etapa es la definida por la oxidación o el depósito. En el instante de la polarización se fuerza la aparición de un voltaje entre cátodo y ánodo que mueve las cargas negativas del electrolito hasta la Ag y las positivas hasta el Pt (estructuración) y en el otro caso, las cargas positivas hasta el ITO y las negativas al Pt (electrodepósito). La primera consecuencia de esto es la oxidación o el depósito de plata a través de diferentes reacciones y la aparición de la llamada capa tipo barrera. En ambos casos tenemos la doble capa, pero para el electrodepósito observamos también la difusión y para estructuración la resistencia del electrolito.

Una de las dificultades de seguir el depósito o la oxidación de la plata con impedancia, es que esta técnica puede de alguna manera a través de los modelos cinéticos o los circuitos eléctricos señalar algún proceso donde haya carga eléctrica en movimiento, es decir, se puede ver la ocurrencia de una reacción, pero no es posible saber si ésta se produce de forma desordenada u ordenada.

El estado estacionario surge del balance de las cargas, las movilidades y los voltajes impuestos. Las interfases y los voltajes requieren que la distribución de las cargas sea definida y mientras que se pueda mantener este balance las estructuras podrán mantenerse, aquí es importante el concepto del pH, ya que la difusión de las especies en direcciones particulares puede producir cambios importantes en el pH que pueden favorecer los procesos en alguna dirección.

El ambiente de resultado de los desplazamientos de las especies cargadas y su variación en concentración, obligan a imponer un ambiente cambiante que puede imponer nuevas condiciones de frontera en el electrodo de trabajo que puedan conducir a asistir o limitar su depósito o estructuración al grado que puede destruir no solo la posibilidad de crecer sino de destruir las estructuras ya formadas.

Aplicando las ecuaciones de continuidad a la condición anterior, se puede definir un ambiente que finalmente evite la formación de nanoestructuras de plata.

Capítulo 5

Conclusiones

Fue posible describir el mecanismo de formación y la dimensión final de las estructuras nanométricas de óxido de plata, únicamente empleando principios electroquímicos como pH, temperatura, composición, voltaje y tiempo en la interfase sólido-líquido del electrodo de trabajo.

La espectroscopia de impedancias fue un mecanismo viable para conocer la mecánica de formación de los materiales.

5.1 Logros científicos del trabajo de tesis

El sistema experimental desarrollado (completamente automatizado), permitió estructurar la plata o depositarla en ITO a través de la anodización electroquímica. Además de la inclusión del sistema de caracterización por espectroscopía de impedancia para el estudio in-situ de la evolución de la estructuración o depósito. Con esto, se pueden reproducir de manera confiable las estructuras nanométricas del óxido de plata por medio de celda electroquímica.

Los resultados de impedancia permitieron monitorear un modelo que describe la evolución de la estructuración y/o depósito de plata en el sistema electroquímico e identificar en diferentes instantes de tiempo los parámetros del circuito eléctrico que reproduce la impedancia del sistema y que fue usado para el análisis.

Los principales factores físico-químicos que determinan las estructuras nanométricas fueron estudiados y se proponen mecanismos complementarios químicos y físicos esenciales para la formación de las estructuras nanométricas.

Al tratar de discernir algunos aspectos donde varias variables intervienen, es necesario hacer experimentos que permitan resaltar los parámetros determinantes; es por ello que se introdujo el análisis estadístico desarrollado por Taguchi.

5.2 Problemas resueltos y habilidades logradas durante el trabajo

Se logró la automatización de la celda de ataque y la adquisición y análisis de las variables eléctricas, todo esto en la plataforma MATLAB.

Se desarrolló el análisis de los circuitos electroquímicos equivalentes necesarios para la interpretación de los resultados de las variables eléctricas y la eliminación del ruido electrónico que se incorpora a las mediciones por las variaciones de frecuencia y que puede conducir a la necesidad de interpretar resultados de manera innecesaria.

Debido a que en la literatura la mayoría de trabajos hacen uso de un electrodo de referencia en el sistema electroquímico, la inclusión de este electrodo en nuestro sistema, permitió realizar nuevas pruebas para entender mejor el depósito o la estructuración de la plata. Por ejemplo, las curvas de corriente vs voltaje en voltametría cíclica, nos revelaron detalles sobre cuáles son las mejores regiones en términos del voltaje usado, para alcanzar una condición de estado estable en un tiempo de anodización prolongado y por lo tanto, un depósito o una estructuración mejores.

5.3 Perspectivas del trabajo a futuro

Otras técnicas de caracterización, como el TEM (microscopía de transmisión electrónica), permitirán realizar medidas complementarias de la morfología de las superficies, tanto para depósito como para estructuración. Esto con el fin de una posible aplicación en sensores o celdas solares más eficientes.

Los parámetros químicos no resueltos se pueden discernir por medio de cambio del metal; aluminio, zinc, silicio y hierro son las alternativas más prometedoras. Aunque en cada caso las condiciones óptimas de ataque deben ser definidas ya que son diferentes que para la plata.

De la misma manera, los resultados obtenidos permiten juzgar las mejoras que deberían hacerse para controlar el mecanismo de producción de los materiales, tales como la composición del contra electrodo que debería ser de plata y disminuir la composición del agente oxidante en el electrolito para estudiar la estabilidad de las partículas.

Bibliografía

Ait A. M. 2007. Ag/ITO transparent conducting oxides. The European Physical Journal. Applied Physics. Vol. 40: 55-58.

Albella J. M. 1993. Introducción a la ciencia de materiales. C.S.I.C, España: 29.

Alkire R. 2008. Electrochemical Surface Modification. Wiley-CVH, EUA: Chapter 1.

Anderson J. C., Leaver K. D. 1978. Ciencia de los materiales. 2da. ed., Editorial Limusa, México: 24.

Arias P. J. 2007. Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Alicante. Universidad de Alicante. Tesis para obtener el título de doctor en Ciencias de los Materiales. 278-280, 284.

Askeland D. R., Phulé P. P. 2009. Ciencia e ingeniería de los materiales. 4ta. ed., Cengage Learning Editores, S. A., México: 11, 29-30, 789-826, 900-902.

Avner S. H. 1988. Introducción a la metalurgia física. 2da. ed., McGraw-Hill, México: 60-62.

Baekmann W. V. 1997. Handbook of cathodic corrosion protection Gulf. Professional Publishing, EUA: Chapter 7.

Barsoukov E., Macdonald, J. R. **2005**. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. 2da. ed., Wiley John & Sons Inc, EUA: 15-17, 113-119.

Benjamin J. S. **1970**. Metall. Trans. Vol. 1: 2943-2951.

Bennett J. M., Mattsson L. **1999**. Introduction to surface roughness and scattering. 2da. ed., Optical Society of America, Washington, D.C., EUA: 55.

Breck W. G. **2006**. Chemistry for science and engineering. 4ta. ed., McGraw Hill, Canadá: 351-360, 581-582.

Bruker **2010**. Contour GT Surface Metrology Product Family. Non-Contact, 3D Optical Profilors for Production and R&D. EUA: 8.

Chang, R. **2003**. Química. 7ma. ed., McGraw Hill, Colombia: 820-823.

Choppin G. R. **2005**. Química. Publicaciones cultural S.A., México: 348-350, 383-385.

Dávila V. C. A. **2007**. Estudio de aleación Cu-Cr producida por mecano-síntesis. Tesis. UNMSM. Lima, Perú: 10.

Dyer C. K. **1974**. Electrolytic rectification and cathodic charge reversibility of some valve metals. Electrocomponent Science and Technology. Vol. 1, No. 2: 121-127.

Ebbesen T. W., Genet C., Bozhevolnyi S. I. **2008**. Surface plasmon circuitry. Physics Today. No. 61: 44-50.

Frenzel L. L. **2003**. Sistemas electrónicos de comunicaciones. 3ra. ed., Editorial Alfaomega, México, D. F.: 21-23.

Gannon R. **1995**. What Really Sank the Titanic. Popular Science. Vol. 246, No. 2: 49-55.

Ginley D. S. 2010. Handbook of Transparent Conductors. Springer Science, EUA: 524.

Girginov A., Bojinov M. 2008. Conduction mechanisms in the (+) valve metal/oxide film/electrolyte system. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. Vol. 43, No. 1: 29-36.

Hill S. 1996. The Mistery of the Titanic: A Case of Brittle Fracture?. Materials World. Vol. 4, No. 6: 334-335.

Koch C. C. 1989. Ann. Rev. Mater. Sci. Vol. 19: 121-143.

Kraus, J. D., Fleisch D. A. 2000. Electromagnetismo con aplicaciones. 5ta. ed., McGraw Hill, México: 79-81.

Le Gressus C. 1995. Microscopie électronique à balayage, Techniques de l'Ingénieur. Analyse et caractérisation, France: 419

Llinares, J. 2003. Curso de física aplicada: Electromagnetismo y Semiconductores. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España: 623, 625, 627.

McDonald J. R. 2003. Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems. 3era. ed., Wiley John & Sons Inc, EUA: 106-107.

Metikos-Hukovic M., Resetic A., Gvozdic V. 1995. Behaviour of tin as a valve metal. Electrochimica Acta. Vol. 40, No. 11: 1777-1779.

Neaman, D. A. 2000. Semiconductor physics & devices. 3era. ed., IRWIN, EUA: 2, 87, 91-96, 101-102, 127,141.

Nicollian E. H., Brews, J. R. 1982. MOS (Metal Oxide Semiconductor). John Wiley & Sons 263-264.

- Odynets L.L., Kosjuk L.M. 1997.** Local field in anodic oxide films on valve metals. Thin Solid Films, EUA: 295-298.
- Orazem M. E., Tribollet B. 2008.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. Editorial Wiley, EUA: 155-156 y 163-171.
- Pankove J.I. 1971.** Optical Processes in Semiconductors. Dover Publications, Inc., EUA: 35-36.
- Pierret, R. F. 2002.** Semiconductor Fundamentals. Vol 1 of Modular Series on Solid State Devices. 2da. ed., Addison-Wesley, New York: 54.
- Pobrete P. V., Pilleux C. M. 2001.** Seminario ID42A Ciencia de los Materiales II: Microscopía electrónica de barrido. Universidad de Chile, Chile: 5-14.
- Resnick R., Halliday D., Krane K. 2005.** Física. Vol. 2. 5ta. ed., CECSA, México: 24-37.
- Ross P. J. 1996.** Taguchi Techniques for Quality Engineering. 2da. ed., MacGraw-Hill, New York, EUA: 23-29, 43-51.
- Serway R.A., Jewett J.W. 2005.** Física. Vol. 2. 6ta. ed., Ed Thomson, México: 35.
- SPI Supplies[®], 2011.** Brand Indium-Tin-Oxide (ITO) Coated Substrates: <http://www.2spi.com/catalog/standards/ITO-coated-slides-resistivities.php>
- Smith, R. A. 2004.** Semiconductors. 2da. ed., Cambridge University Press, New York: 129.
- Smoot, R. C. 2004.** Química, un curso moderno. 3ra. ed., Glencoe / McGraw Hill, EUA: 310-312, 529-530.
- Trasatty S. 1986.** The absolute electrode potential. Pure & Appl. Chem. Vol. 58, No.7: 955—966.

Vaughan D. 1996. The Challenger Launch Decision: Risky Technology, Culture and Deviance at NASA. University of Chicago Press, EUA: 29.

Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski R. 1987. J. Chem. Phys. 87: 7315-7322.

Weeber A. W. 1988. Amorphization by milling. Tesis doctoral. Universiteit Van Amsterdam. Amsterdam, Holanda: 13.

Apéndice A

Tablas de resultados experimentales

Resultados experimentales del depósito de plata

	R1	R2	R3	C1	C2
1-1a	0	1000	100	100u	2u
1-2a	0	1000	100	100u	2u
1-3a	0	1000	100	100u	2u
1-4a	0	1000	100	100u	2u
1-5a	0	1000	100	100u	2u
1-1b	0	1000	100	100u	2u
1-2b	0	1000	100	100u	2u
1-3b	0	1000	100	100u	2u
1-4b	0	1000	100	100u	2u
1-5b	0	1000	100	100u	2u

	R1	R2	R3	C1	C2
2-1a	10	900	100	100u	----
2-2a	10	400	100	100u	----
2-3a	10	400	100	100u	----
2-4a	10	400	100	100u	----
2-5a	10	400	100	100u	----
2-1b	10	900	100	100u	----
2-2b	10	400	100	100u	----
2-3b	10	400	100	100u	----
2-4b	10	400	100	100u	----
2-5b	10	400	100	100u	----

	R1	R2	R3	C1	C2
3-1a	10	600	100	100u	----
3-2a	10	200	100	100u	----
3-3a	10	200	100	100u	----
3-4a	10	200	100	100u	----
3-5a	10	200	100	100u	----

3-1b	10	600	100	100u	----
3-2b	10	200	100	100u	----
3-3b	10	200	100	100u	----
3-4b	10	200	100	100u	----
3-5b	10	200	100	100u	----

	R1	R2	R3	C1	C2
4-1a	0	200	100	100u	----
4-2a	0	200	100	100u	----
4-3a	0	200	100	100u	----
4-4a	0	200	100	100u	----
4-5a	0	200	100	100u	----
4-1b	0	200	100	100u	----
4-2b	0	200	100	100u	----
4-3b	0	200	100	100u	----
4-4b	0	200	100	100u	----
4-5b	0	120	100	100u	----

	R1	R2	R3	C1	C2
5-1a	650	500	200	50u	----
5-2a	650	500	200	50u	----
5-3a	450	500	200	50u	----
5-4a	250	500	200	50u	----
5-5a	200	500	200	50u	----
5-1b	200	500	200	50u	----
5-2b	200	500	200	50u	----
5-3b	200	500	200	50u	----
5-4b	200	500	200	50u	----
5-5b	200	500	200	50u	----

	R1	R2	R3	C1	C2
6-1a	0	100	100	100u	----
6-2a	0	100	100	100u	----
6-3a	0	100	100	100u	----
6-4a	0	100	100	100u	----
6-5a	0	100	100	100u	----
6-1b	100	100	100	100u	----
6-2b	87	100	100	100u	----
6-3b	75	100	100	100u	----
6-4b	62	100	100	100u	----
6-5b	50	100	100	100u	----

	R1	R2	R3	C1	C2
7-1a	270	200	100	50u	-----
7-2a	250	200	100	50u	-----
7-3a	250	200	100	50u	-----
7-4a	220	200	100	50u	-----
7-5a	220	200	100	50u	-----
7-1b	260	200	100	50u	-----
7-2b	250	200	100	50u	-----
7-3b	240	200	100	50u	-----
7-4b	220	200	100	50u	-----
7-5b	220	200	100	50u	-----

	R1	R2	R3	C1	C2
8-1a	40	200	100	20u	-----
8-2a	40	200	100	20u	-----
8-3a	40	200	100	30u	-----
8-4a	40	200	100	30u	-----
8-5a	40	200	100	30u	-----
8-1b	200	200	100	30u	-----
8-2b	200	200	100	30u	-----
8-3b	200	200	100	30u	-----
8-4b	200	200	100	30u	-----
8-5b	220	200	100	50u	-----

Resultados experimentales de la estructuración de la plata

	R1	R2	R3	C1
Exp. 1	2.5k	50k	1.2k	50u
Exp. 10	2.5k	50k	1.0k	50u
Exp. 100	2.5k	50k	350	50u
Exp. 200	2.5k	50k	640	50u
Exp. 300	2.5k	50k	850	50u
Exp. 400	2.5k	50k	920	50u
Exp. 500	2.5k	50k	1.06	50u
Exp. 600	2.5k	50k	1.06	50u

Apéndice B

Propiedades y características de los reactivos empleados

Propiedades y características de la plata

La plata es un metal de acuñar muy dúctil y maleable, algo más duro que el oro, la plata presenta un brillo blanco metálico susceptible al pulimento. Se mantiene en agua y aire, si bien su superficie se empaña en presencia de ozono, sulfuro de hidrógeno o aire con azufre. Su maleabilidad y ductilidad —sólo superadas por el oro— son tales, que es posible obtener láminas de 0,00025 mm y con 1 g de metal fabricar un hilo de 180 metros de longitud.

Tiene la más alta conductividad eléctrica y conductividad térmica de todos los metales, incluso superior a la del Cu —el conductor por excelencia— pero su mayor precio ha impedido que se utilice de forma masiva en aplicaciones eléctricas. La plata pura también presenta el color más blanco y el mayor índice de reflexión (aunque refleja mal la radiación UV) de todos los metales. Algunas sales de plata son fotosensibles (se descomponen por acción de la luz) y se han empleado en fotografía.

Se disuelve en ácidos oxidantes y puede presentar los estados de oxidación +1, +2 y +3, siendo el más común el estado de oxidación +1.

El óxido y sulfato formado sobre la plata puede disolverse en ácido cítrico limpiándolo y formando citrato de plata.

La plata no es tóxica pero la mayoría de sus sales son venenosas y pueden ser carcinógenas. Los compuestos que contienen plata pueden ser absorbidos por el sistema circulatorio y depositarse en diversos tejidos provocando argiria, afección consistente en la coloración grisácea de piel y mucosas que no es dañina.

Desde Hipócrates se conoce el efecto germicida de la plata y se han comercializado y comercializan hoy día, diversos remedios para gran variedad de dolencias aunque ningún estudio clínico ha demostrado su utilidad terapéutica como antibiótico.

El posible efecto sobre la salud humana de la plata es objeto de discusión, sin embargo es reconocido que: las sales solubles de plata, especialmente el nitrato de plata (AgNO_3), son letales en concentraciones de hasta 2 gramos. Los compuestos de plata pueden ser absorbidos lentamente por los tejidos corporales, con la consecuente pigmentación azulada o negruzca de la piel, efecto conocido como argiria.

Adicionalmente:

- Puede causar graves daños en la córnea si el líquido se pone en contacto con los ojos.
- Puede causar irritación de la piel. Contacto repetido y prolongado con la piel puede causar dermatitis alérgica.
- Exposición a altas concentraciones del vapor puede causar mareos, dificultades para respirar, dolores de cabeza o irritación respiratoria. Concentraciones extremadamente altas pueden causar somnolencia, espasmos, confusión, inconsciencia, coma o muerte.
- El líquido o el vapor pueden irritar la piel, los ojos, la garganta o los pulmones. El mal uso intencionado consistente en la concentración deliberada de este producto e inhalación de su contenido puede ser dañino o mortal.
- Peligros de la ingestión: Moderadamente tóxico. Puede causar molestias estomacales, náuseas, vómitos, diarrea y narcosis. Si el material se traga y

es aspirado en los pulmones o si se produce el vómito, puede causar neumonitis química, que puede ser mortal.

La sobre-exposición crónica a un componente o varios componentes de la plata tiene los siguientes efectos en los animales de laboratorio:

- Daños renales
- Daños oculares
- Daños pulmonares
- Daños hepáticos
- Anemia
- Daños cerebrales

La sobre-exposición crónica a un componente o varios componentes de la plata se supone que tiene los siguientes efectos en los humanos, efectos que aún deben ser corroborados mediante investigaciones:

- Anormalidades cardíacas
- Se ha informado de la relación entre sobre-exposiciones repetidas y prolongadas a disolventes y daños cerebrales y del sistema nervioso permanentes.
- La respiración repetida o el contacto con la piel de la metil-etil-cetona puede aumentar la potencia de las neurotoxinas tales como el hexano si la exposición tiene lugar al mismo tiempo.

Propiedades y características del AgNO_3

El nitrato de plata es una sal inorgánica. Este compuesto es muy utilizado para detectar la presencia de cloruro en otras soluciones.

Es un veneno fuerte, corrosivo y peligroso para el ambiente. Es muy tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar efectos negativos en el medio ambiente acuático a largo plazo.

Por contacto con la piel puede causar quemaduras. En caso de contacto, aclarar con abundante agua y extraer la sustancia por medio de algodón impregnado con polietilenglicol 400 y despojarse inmediatamente de la ropa contaminada.

Sobre ojos provoca quemaduras de las mucosas y peligro de coloración de la córnea. Contacto con los ojos: aclarar con abundante agua, manteniendo los párpados abiertos (al menos durante 10 minutos) y avisar inmediatamente al oftalmólogo.

Por ingestión puede causar vómito, espasmos estomacales, descomposición y muerte, es poco absorbente a través del tracto intestinal. En caso de ingestión se recomienda beber abundante agua (hasta varios litros), evitar en lo posible vómitos (¡riesgo de perforación!), avisar inmediatamente al médico y no efectuar medidas de neutralización.

Si se llegara a inhalar es recomendable aspirar aire fresco y avisar al médico.

Es recomendable evitar el contacto con calor (descomposición), con materiales no metálicos, compuestos orgánicos, hidróxidos alcalinos, acetiluros, acetileno, aldehídos, nitrilos, amoníaco, compuestos de amonio, sustancias inflamables, hidracina y derivados, carburos, nitrocompuestos orgánicos, magnesio pulverulento (con agua) y alcoholes.

Propiedades y características del KSCN

Es un compuesto químico nocivo, considerado como veneno fuerte y peligroso para el ambiente y la salud.

En caso de contacto con la piel se debe lavar con abundante agua y eliminar de inmediato la ropa contaminada.

Si se llegara a inhalar hay que respirar aire fresco de inmediato.

Por ingestión puede provocar ansiedad, espasmos y ataxia (alteraciones de la coordinación motriz), por ello deberá realizarse un lavado de estómago y comer carbón activado.

Si existe contacto con los ojos, deberán lavarse con abundante agua, manteniendo abiertos los párpados.

Si se tienen exposiciones largas o repetitivas puede presentarse alteraciones del cuadro sanguíneo.

Propiedades y características del NH_4F

Es usado en el laboratorio, análisis, investigación y química fina.

Precauciones:

1. Se debe almacenar en recipientes bien cerrados. En un local bien ventilado. Temperatura ambiente. Acceso restringido, sólo autorizado a técnicos.
2. No inhalar el polvo, en caso de hacerlo, trasladar a la persona al aire libre. En caso de asfixia proceder a la respiración artificial.
3. No ingerir, en caso contrario, beber agua abundante o leche. Provocar el vómito. Laxantes: sulfato sódico (1 cucharada sopera en 250 ml de agua). Mantener libres las vías respiratorias. Pedir inmediatamente atención médica.
4. Usar guantes apropiados (neopreno, PVC, nitrilo, látex) y bata para evitar el contacto con la piel y la ropa. En caso de contacto, se deberá lavar abundantemente con agua. Quitarse las ropas contaminadas. Extraer el producto con un algodón impregnado en polietilenglicol 400.
5. Asegurar una buena ventilación y renovación de aire en el laboratorio.
6. Usar lentes de seguridad para evitar el contacto con los ojos. En caso de contacto ocular, lavar con agua abundante (mínimo durante 15 minutos), manteniendo los párpados abiertos. Pedir atención médica.
7. No permitir el paso al sistema de desagües. Evitar la contaminación del suelo, aguas y desagües.
8. Recoger en seco y depositar en contenedores de residuos para su posterior eliminación de acuerdo con las normativas vigentes. Limpiar los restos con agua abundante. Tratar con una mezcla de cal en solución de carbonato sódico (se forma un precipitado de fluoruro cálcico).
9. En caso de incendio pueden formarse vapores tóxicos de HF , F_2 , NH_3 .

NOTA: En caso de pérdida del conocimiento nunca dar a beber ni provocar el vómito.

Propiedades y características del etilenglicol

Líquido de aspecto aceitoso y de sabor dulzón que se emplea como disolvente y anticongelante en los radiadores de automóviles.

El cuadro clínico característico de la intoxicación aguda consiste inicialmente en una estimulación del sistema nervioso central seguida de una depresión del nivel de conciencia (desde estupor hasta coma), insuficiencia renal aguda, acidosis metabólica con hiato aniónico elevado debido a la producción de diversos ácidos y cristales por oxalato cálcico. La dosis letal en el hombre es de aproximadamente 1.4 ml/kg

El tratamiento consiste en la administración de bicarbonato sódico por vía intravenosa para corregir la acidosis metabólica descompensada y en la administración de etanol con el fin de inhibir competitivamente el metabolismo del etilenglicol y reducir la formación de metabolitos. Resulta también eficaz la hemodiálisis, con lo que se eliminan el etilenglicol no metabolizado y los metabolitos ácidos.

Apéndice C

MATLAB

¿Qué es MATLAB?

MATLAB es un entorno de computación y desarrollo de aplicaciones totalmente integrado orientado para llevar a cabo proyectos en donde se encuentren implicados elevados cálculos matemáticos y la visualización gráfica de los mismos. Integra análisis numérico, cálculo matricial, proceso de señal y visualización gráfica en un entorno completo donde los problemas y sus soluciones son expresados del mismo modo en que se escribirían normalmente, sin necesidad de hacer uso de la programación tradicional.

MATLAB dispone también en la actualidad de un amplio abanico de programas de apoyo especializados, denominados Toolboxes, que extienden significativamente el número de funciones incorporadas en el programa principal. Estos Toolboxes cubren en la actualidad prácticamente casi todas las áreas principales en el mundo de la ingeniería y la simulación, destacando entre ellos el 'toolbox' de proceso de imágenes, señal, control robusto, estadística, análisis financiero, matemáticas simbólicas, redes neurales, lógica difusa, identificación de sistemas, simulación de sistemas dinámicos, etc. es un entorno de cálculo técnico, que se ha convertido en estándar de la industria, con capacidades no superadas en computación y visualización numérica.

De forma coherente y sin ningún tipo de fisuras, integra los requisitos claves de un sistema de computación técnico: cálculo numérico, gráficos, herramientas para

aplicaciones específicas y capacidad de ejecución en múltiples plataformas. Esta familia de productos proporciona al estudiante un medio de carácter único, para resolver los problemas más complejos y difíciles.

MATLAB nace como una solución a la necesidad de mejores y más poderosas herramientas de cálculo para resolver problemas de cálculo complejos en los que es necesario aprovechar las amplias capacidades de proceso de datos de grandes computadores.

El nombre MATLAB viene de "matrix laboratory" (laboratorio matricial). MATLAB fue originalmente escrito para proveer acceso fácil al software matricial desarrollado por los proyectos LINPACK y EISPACK, que juntos representan el estado del arte e software para computación matricial. Hoy MATLAB es usado en una variedad de áreas de aplicación incluyendo procesamiento de señales e imágenes, diseño de sistemas de control, ingeniería financiera e investigación médica. La arquitectura abierta facilita usar MATLAB y los productos que lo acompañan para explorar datos y crear herramientas personalizadas que proveen visiones profundas tempranas y ventajas competitivas.

Instrucciones básicas

Antes de comenzar, hagamos algunas consideraciones generales:

- MATLAB distingue entre mayúsculas y minúsculas.
- La comilla ' es la que, en un teclado estándar, se encuentra en la tecla de la interrogación.
- Los comentarios deben ir precedidos por % o, lo que es lo mismo, MATLAB ignora todo lo que vaya precedido por el símbolo %.
- La ayuda de MATLAB es bastante útil; para acceder a la misma basta teclear help. Es recomendable usarlo para obtener una información más precisa sobre la sintaxis y diversas posibilidades de uso de los comandos.

1. Los cálculos que no se asignan a una variable en concreto se asignan a la variable de respuesta que es ans (del inglés, answer):

```
>>2+3
```

```
ans =
```

```
5
```

2. Sin embargo, si el cálculo se asigna a una variable, el resultado queda guardado en ella:

```
>>x=2+3
```

```
x =
```

```
5
```

3. Para conocer el valor de una variable, basta teclear su nombre:

```
>>x
```

```
x =
```

```
5
```

4. Si se añade un punto y coma (;) al final de la instrucción, la máquina no muestra la respuesta...

```
>>y=5*4;
```

... pero no por ello deja de realizarse el cálculo.

```
>>y
```

```
y =
```

```
20
```


5. Las operaciones se evalúan por orden de prioridad: primero las potencias, después las multiplicaciones y divisiones y, finalmente, las sumas y restas. Las operaciones de igual prioridad se evalúan de izquierda a derecha:

```
>>2/4*3
```

```
ans =
```

```
1.5000
```

```
>>2/(4*3)
```

```
ans =
```

```
0.1667
```

6. Se pueden utilizar las funciones matemáticas habituales. Así, por ejemplo, la función coseno:

```
>>cos(pi) % pi es una variable con valor predeterminado 3.14159...
```

```
ans =
```

```
-1
```

o la función exponencial

```
>>exp(1) % Función exponencial evaluada en 1, es decir, el número e
```

```
ans =
```

```
2.7183
```

7. Además de la variable pi, MATLAB tiene otras variables con valor predeterminado; éste se pierde si se les asigna otro valor distinto. Por ejemplo:

```
>>eps % Épsilon de la máquina. Obsérvese que MATLAB trabaja en doble precisión
```

```
ans =  
2.2204e-016
```

pero si...

```
>>eps=7
```

```
eps =  
7
```

8. Otro ejemplo de función matemática: la raíz cuadrada; como puede verse, trabajar con complejos no da ningún tipo de problema. La unidad imaginaria se representa en MATLAB como i o j , variables con dicho valor como predeterminado:

```
>>sqrt(-4)
```

```
ans =  
0+ 2.0000i
```

9. El usuario puede controlar el número de decimales con que aparece en pantalla el valor de las variables, sin olvidar que ello no está relacionado con la precisión con la que se hacen los cálculos, sino con el aspecto con que éstos se muestran:

```
>>1/3
```

```
ans =  
0.3333
```

```
>>format long
```

```
>>1/3
```

```
ans =  
0.3333333333333333
```

```
>>format % Vuelve al formato estándar que es el de 4 cifras decimales
```

10. Para conocer las variables que se han usado hasta el momento:

```
>>who
```

Your variables are:

```
ans eps x y
```

o, si se quiere más información (obsérvese que todas las variables son arrays):

```
>>whos
```

Name	Size	Bytes	Class
ans	1x1	8	double array
eps	1x1	8	double array
x	1x1	8	double array
y	1x1	8	double array

Grand total is 4 elements using 32 bytes

11. Para deshacerse de una variable:

```
>>clear y
```

```
>>who
```

Your variables are:

```
ans eps x
```

12. Para habilitar un instrumento a usar, se realiza lo siguiente: se introduce una variable cualquiera, con la cuál nos referiremos al instrumento, por ejemplo li,

seguida de un = y la palabra visa; a continuación, se abren paréntesis y entre comilla la palabra ni: 'ni', se introduce una coma (,), se vuelve abrir comilla y la palabra GPIBO (en mayúsculas) y sin cerrar la comilla, se introducen dos puntos dobles (::), el número de serie del instrumento, nuevamente dos puntos dobles, cero y dos puntos dobles seguidos de la palabra INSTR (en mayúsculas) y se cierra la comilla y el paréntesis; lo anterior quedaría como:

```
li = visa('ni','GPIBO::2::0::INSTR')
```

suponiendo que el número de serie del instrumento es 2.

13. Para abrir el instrumento es necesario primero habilitarlo, una vez habilitado, se abre con la función fopen(nombre de la variable con la cuál nos referiremos al instrumento), por ejemplo:

```
fopen(li)
```

14. Cuando se ha terminado de usar el instrumento, es necesario cerrarlo, esto se hace con la función fclose(nombre de la variable con la cuál nos referiremos al instrumento), por ejemplo:

```
fclose(li)
```

15. Para deshabilitar el instrumento se usan dos funciones: delete(nombre de la variable con la cuál nos referiremos al instrumento), y clear nombre de la variable con la cuál nos referiremos al instrumento, por ejemplo:

```
delete(li)
```

```
clear li
```

delete va a deshabilitar nuestro instrumento y clear va a borrar la variable ya vacía de la memoria de Matlab.

16. Para graficar se usa la función plot(variables en el eje x, variables en el eje y), por ejemplo:

```
plot(x,y)
```

y automáticamente, se abrirá una ventana de figura con la gráfica solicitada.

17. Si se desea guardar las variables se procede por File-Save workspace as y se guarda con el nombre deseado. Para guardar la historia de comandos se procede a seleccionarlos en el panel de Command History y con el botón derecho del Mouse se selecciona Create M-File, aparece otra ventana con la historia de los comandos y ahí se puede guardar su contenido en un archivo. Las figuras, se pueden guardar en formatos muy diversos, por ejemplo, *.fig es el formato nativo de MATLAB, es modificable y es el más conveniente para trabajar dentro de éste, sin embargo, su desventaja es que sólo aquí es útil, existe también *.eps, es postscript se puede anexar a documentos Word y la calidad no disminuye, pero no es útil para trabajar en MATLAB, *.jpg es el más común pero la calidad es muy limitada y disminuye rápidamente al cambiar de tamaño.

Programas que se usaron en el desarrollo de ésta tesis

Plata1.m

```
function [A]=fuenvolt()
%habilitar electrometro y lock in

el = visa('ni','GPIB0::27::0::INSTR');
li = visa('ni','GPIB0::8::0::INSTR');
mul = visa('ni','GPIB0::16::0::INSTR');
%fuco = visa('ni','GPIB0::12::0::INSTR');

fopen(mul)
fopen(el)
fopen(li)
%fopen(fuco)
```

```

nom=input('introduzca el nombre del archivo...','s');
nombre=strcat('C:\Users\lab\Documents\Flor\instruments\Ag2\datos\',nom);

R0=50; %impedancia del lockin
C1=2.2e-6;%capacitor del lockin
C2=1e-6;%capacitor filtro del lockin
R1=5000;%resistencia cierra circuito
R2=1e5;%resistencia locin
%Clock=25e-12; %input capacitance of lockin
VAC=.03;
Ce=20e-12; %input capacitance of electrometer
%Rfuco=1e17;%output resistance
%Cfuco=0e-9;%output capacitance
%Lfuco=1e-9;%output inductance?

fprintf(li,'freq 100000');
fprintf(li,'SENS 22'); % empieza en algun rango

fprintf(el,':SYST:ZCH 0')% quita Zerocheck
fprintf(el,':SENSe:VOLT:DC:RANGe:AUTO 1')
fprintf(el,':OUTP ON')%prender fuente
fprintf(el,':SOURce:VOLTage 5')%poner fuente voltaje 0

fprintf(mul,':SENS:FUNC "VOLTage"')%MIDE VOLTAJE
fprintf(mul,':SENSe:VOLT:DC:RANGe:UPPer 100')%

%fprintf(fuco,'CURRent:COMPLIance 100') % Sets voltage compliance to 100V.
%fprintf(fuco,'CURRent 0') % Sets the DC output to 11uA. va de -105ma a
+105ma
%fprintf(fuco,'OUTPut on')%salida on

pause(1);
tic

for kk=1:5;%numero de barridos

    myrange = 22;
    A=zeros(100,10);%frecuencia, tiempo, Vdc, Ve, A, theta, Vcalomel, vcell,
Zac
    A(1:100,1:7)=freq1(5,.3,100,li,el,mul,5,myrange);
    %Z2=R2./(1+1i*A(:,1)*R2*Clock*2*pi);
    %Zfuco=1./(1i*A(:,1)*2*pi*Cfuco);
    Ze=R1./(1+1i*A(:,1)*R1*Ce*2*pi);
    ZC1=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C1);
    ZC2=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C2);
    v2=A(:,5).*cos((A(:,6))*pi/180)+1i*A(:,5).*sin((A(:,6))*pi/180);

```

```

icel=(ZC2+Ze+R2).*v2./(Ze+R2);
vcel=VAC+(Ze.*v2)./R2-((Ze+R0).*icel);
%icel=(ZC2+R1+Z2).*v2./(R1*Z2);
%vcel=VAC+R1*v2./Z2-(ZC1+R0+R1).*icel+(ZC1+R0).*((R0+ZC1).*icel-
VAC)./(Zfuco+ZC1+R0));
Zcel=vcel./icel;
A(1:100,8:10)=[(A(:,4)-R1*A(:,3)),real(Zcel),imag(Zcel)];

```

```

figure (1)
plot(real(Zcel),-imag(Zcel),'.')%NYQUIST DE Z CELL
hold on
figure(2)
semilogx(A(:,1),abs(Zcel),'.g')%BODE de Z CELL
hold on
semilogx(A(:,1),angle(Zcel),'.r')%BODE de Z CELL
toc
fil=strcat(nombre,strcat(num2str(kk)));
save(fil,'A','-ASCII');

```

```

figure (5)
scs = csaps(A(:,1),abs(Zcel),.01);
fnplt(scs,2), hold on

```

end

```

fprintf(el,':SOURce:VOLTage 0')%poner fuente voltaje 0
fprintf(el,':SYST:ZCH 1')% pone Zerocheck
%fprintf(fuco,'CLEar')% Turns output off and sets output level to zero.

```

```

fclose (el)
delete(el)
clear el

```

```

fclose(li)
delete(li)
clear li

```

```

fclose(mul)
delete(mul)
clear mul

```

```

%fclose(fuco)
%delete(fuco)
%clear fuco

```

```

function [B]=freq1(a,b,c,li,el,mul,Vdc,myrange)

```

```

B=zeros(c,7);
f=logspace(a,b,c);
B(:,1)=f;
B(:,3)=Vdc;
pause(2);
fprintf(li,'OFLT 6');
for m=1:c
    if m==20
        fprintf(li,'OFLT 7');
        pause(.5);
    elseif m == 40
        fprintf(li,'OFLT 8');
        pause(.5);
    elseif m==70
        fprintf(li,'OFLT 9');
        pause(.5);
    end
    fch=strcat('freq ',num2str(f(m)));
    fprintf(li,fch);
    pause(m/100);
    fprintf(el,':FETCh?');
    B(m,4)=sscanf(fscanf(el, '%g', 20));
    fprintf(mul,':FETCh?');
    B(m,7)=sscanf(fscanf(mul, '%g', 20));
    B(m,2)=toc;
    fprintf(li,'snap?3,4');%r,theta
    B(m,5:6)=str2num(fscanf(li));

    if (B(m,5) > .005 && myrange < 22)
        fprintf(li,'SENS 22');
        pause (1/10);
        myrange = 22;
    elseif (B(m,5) < .003 && B(m,5) > .0003 && myrange ~= 19) || (B(m,5) >
.0005 && myrange < 19)
        fprintf(li,'SENS 19');
        pause (1/10);
        myrange = 19;
    elseif (B(m,5) < .0003 && B(m,5) > .00003 && myrange ~= 16) || (B(m,5) >
.00005 && myrange < 16)
        fprintf(li,'SENS 16');
        pause (1/10);
        myrange = 16;
    elseif (B(m,5) < .00003 && myrange ~= 13)
        fprintf(li,'SENS 13');
        pause (1/10);
        myrange = 13;
    end
end

```



```

%
end
fprintf(li,'SENS 22');
fprintf(li,'freq 100000');
fprintf(li,'OFLT 6');

```

Plata2.m

```

function [A]=fuentcorr()
%habilitar electrometro y lock in

el = visa('ni','GPIB0::27::0::INSTR');
li = visa('ni','GPIB0::8::0::INSTR');
mul = visa('ni','GPIB0::16::0::INSTR');
fuco = visa('ni','GPIB0::12::0::INSTR');

fopen(mul)
fopen(el)
fopen(li)
fopen(fuco)

nom=input('introduzca el nombre del archivo...','s');
nombre=strcat('C:\Users\lab\Documents\Flor\instruments\Ag2\datos\',nom);

R0=60; %impedancia del lockin
C1=2.2e-6;%capacitor del lockin
C2=1e-6;%capacitor filtro del lockin
R1=100;%resistencia cierra circuito
R2=1e5;%resistencia locin
VAC=.03;

fprintf(li,'freq 100000');

fprintf(el,':SYST:ZCH 0')% quita Zerocheck
fprintf(el,':SENSe:VOLT:DC:RANGe:AUTO 1')
% fprintf(el,':OUTP ON')%prender fuente
% fprintf(el,':SOURce:VOLTage 0')%poner fuente voltaje 0

fprintf(mul,':SENS:FUNC "VOLTage")%MIDE VOLTAJE
fprintf(mul,':SENSe:VOLT:DC:RANGe:UPPer 100')%

fprintf(fuco,'CURRent:COMPLIance 100') % Sets voltage compliance to 100V.

```

```

fprintf(fuco,'CURRent 0') % Sets the DC output to 11uA. va de -105ma a
+105ma
fprintf(fuco,'OUTPut on')%salida on

pause(1);
tic

for kk=1:1000;%numero de barridos

if kk==1
    A=zeros(100,10);%frecuencia, tiempo, Idc, Ve, A, theta, Vcalomel, vcell, Zac
    A(1:100,1:7)=freq1(5,.3,100,li,el,mul,fuco,0);
    ZC1=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C1);
    ZC2=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C2);
    v2=A(:,5).*cos((A(:,6))*pi/180)+1i*A(:,5).*sin((A(:,6))*pi/180);
    icel=(ZC2+R1+R2).*v2/R1/R2;
    vcel=VAC+R1*v2/R2-(ZC1+R0+R1).*icel;
    Zcel=vcel./icel;
    A(1:100,8:10)=[(A(:,4)-R1*A(:,3)),real(Zcel),imag(Zcel)];

    figure (1)
    plot(real(Zcel),-imag(Zcel),'.')%NYQUIST DE Z CELL
    hold on
    figure(2)
    semilogx(A(:,1),abs(Zcel),'g')%BODE de Z CELL
    hold on
    semilogx(A(:,1),angle(Zcel),'r')%BODE de Z CELL
    toc
    fil=strcat(nombre,strcat(num2str(kk)));
    save(fil,'A','-ASCII');

elseif kk==2 %||kk==3|| kk==4
    A=zeros(100,10);%frecuencia, tiempo, Idc, Ve, A, theta, Vcalomel
    A(1:100,1:7)=freq2(5,.3,100,li,el,mul,fuco,(kk-2)*.01,(kk-1)*.01);
    ZC1=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C1);
    ZC2=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C2);
    v2=A(:,5).*cos((A(:,6))*pi/180)+1i*A(:,5).*sin((A(:,6))*pi/180);
    icel=(ZC2+R1+R2).*v2/R1/R2;
    vcel=VAC+R1*v2/R2-(ZC1+R0+R1).*icel;
    Zcel=vcel./icel;
    A(1:100,8:10)=[(A(:,4)-R1*A(:,3)),real(Zcel),imag(Zcel)];

    figure (1)
    plot(real(Zcel),-imag(Zcel),'.')%NYQUIST DE Z CELL
    hold on
    figure(2)
    semilogx(A(:,1),abs(Zcel),'g')%BODE de Z CELL

```

```

hold on
semilogx(A(:,1),angle(Zcel),'r')%BODE de Z CELL
toc
fil=strcat(nombre,strcat(num2str(kk)));
save(fil,'A','-ASCII');

elseif kk==3 %||kk==3|| kk==4
A=zeros(100,10);%frecuencia, tiempo, Idc, Ve, A, theta, Vcalomel
A(1:100,1:7)=freq2(5,.3,100,li,el,mul,fuco,(kk-2)*.01,(kk-1)*.01);
ZC1=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C1);
ZC2=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C2);
v2=A(:,5).*cos((A(:,6))*pi/180)+1i*A(:,5).*sin((A(:,6))*pi/180);
icel=(ZC2+R1+R2).*v2/R1/R2;
vcel=VAC+R1*v2/R2-(ZC1+R0+R1).*icel;
Zcel=vcel./icel;
A(1:100,8:10)=[(A(:,4)-R1*A(:,3)),real(Zcel),imag(Zcel)];

figure (1)
plot(real(Zcel),-imag(Zcel),'l')%NYQUIST DE Z CELL
hold on
figure(2)
semilogx(A(:,1),abs(Zcel),'g')%BODE de Z CELL
hold on
semilogx(A(:,1),angle(Zcel),'r')%BODE de Z CELL
toc
fil=strcat(nombre,strcat(num2str(kk)));
save(fil,'A','-ASCII');

```

```

else
A=zeros(100,10);%frecuencia, tiempo, Idc, Ve, A, theta, Vcalomel
A(1:100,1:7)=freq1(5,.3,100,li,el,mul,fuco,.03);
ZC1=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C1);
ZC2=1./(1i*A(:,1)*2*pi*C2);
v2=A(:,5).*cos((A(:,6))*pi/180)+1i*A(:,5).*sin((A(:,6))*pi/180);
icel=(ZC2+R1+R2).*v2/R1/R2;
vcel=VAC+R1*v2/R2-(ZC1+R0+R1).*icel;
Zcel=vcel./icel;
A(1:100,8:10)=[(A(:,4)-R1*A(:,3)),real(Zcel),imag(Zcel)];

figure(3)
plot(A(1:100,8),A(1:100,3),'l')
hold on

figure(4)
plot(A(1:100,4)-A(1:100,7),A(1:100,3),'l')
hold on

```

```

plot(A(1:100,4)-A(1:100,7)+A(1:100,8),A(1:100,3),'.g')

figure (1)
plot(real(Zcel),-imag(Zcel),'.')%NYQUIST DE Z CELL
hold on
figure(2)
semilogx(A(:,1),abs(Zcel),'.g')%BODE de Z CELL
hold on
semilogx(A(:,1),angle(Zcel),'.r')%BODE de Z CELL

toc
fil=strcat(nombre,strcat(num2str(kk)));
save(fil,'A','-ASCII');
end
end

fprintf(el,':SYST:ZCH 1')% pone Zerocheck
fprintf(fuco,'CLEAR')% Turns output off and sets output level to zero.

fclose (el)
delete(el)
clear el

fclose(li)
delete(li)
clear li

fclose(mul)
delete(mul)
clear mul

fclose(fuco)
delete(fuco)
clear fuco

function [B]=freq1(a,b,c,li,el,mul,fuco,V)
B=zeros(c,7);
f=logspace(a,b,c);
B(:,1)=f;
B(:,3)=V;
for m=1:c
fch=strcat('freq ',num2str(f(m)));
fprintf(li,fch);
pause(m/100);
fprintf(el,':FETCh?');

```

```

B(m,4)=sscanf(fscanf(el), '%g', 20);
fprintf(mul, ':FETCh?');
B(m,7)=sscanf(fscanf(mul), '%g', 20);
% v=clock;
% B(m,2)=v(4)*3600+v(5)*60+v(6);
B(m,2)=toc;
fprintf(li, 'snap?3,4'); %r, theta
B(m,5:6)=str2num(fscanf(li));
fprintf(li, 'freq 100000');
end

function [B]=freq2(a,b,c,li,el,mul,fuco,li,lf)
B=zeros(c,7);
f=logspace(a,b,c);
B(:,1)=f;
B(:,3)=linspace(li,lf,c);
for m=1:c
fch=strcat('freq ', num2str(f(m)));
fprintf(li, fch);
ltemp = ['CURRent', ' ', num2str(B(m,3))];
fprintf(fuco, ltemp); %poner fuente corriente
pause(m/100);
fprintf(el, ':FETCh?');
B(m,4)=sscanf(fscanf(el), '%g', 20);
fprintf(mul, ':FETCh?');
B(m,7)=sscanf(fscanf(mul), '%g', 20);
% v=clock;
% B(m,2)=v(4)*3600+v(5)*60+v(6);
B(m,2)=toc;
fprintf(li, 'snap?3,4'); %r, theta
B(m,5:6)=str2num(fscanf(li));
fprintf(li, 'freq 100000');
end

```

Calibracionlockin.m

```

function [A]=calibracionlockin()
li = visa('ni', 'GPIB0::8::0::INSTR');
fopen(li)
nom=input('introduzca el nombre del archivo... ', 's');
nombre=strcat('C:\Users\lab\Documents\Flor\instruments\Ag\datos\', nom);
fprintf(li, 'freq 100');
pause(1);
A=zeros(100,5); %frecuencia, tiempo, Vdc, Ve, theta

```

```
A(1:100,1:6)=freq1(5,.3,100,li,0);  
pause (1)
```

```
figure (1),semilogx (A(:,1),A(:,5))  
figure (2), semilogx (A(:,1),A(:,6))
```

```
function [B]=freq1(a,b,c,li,V)  
B=zeros(c,6);  
f=logspace(a,b,c);  
B(:,1)=f;  
B(:,3)=V;  
for m=1:c  
fch=strcat('freq ',num2str(f(m)));  
fprintf(li,fch);  
pause(m/100);  
if m==10 || m==20 || m==30 || m==40 || m==50 || m==60 || m==70 || m==80 ||  
m==90  
fch1=strcat('SLVL ',num2str(m/1000));  
fprintf(li,fch1);  
%fprintf(li,'SLVL 0.02');  
end  
v=clock;  
B(m,2)=v(4)*3600+v(5)*60+v(6);  
fprintf(li,'snap?3,4');%r,theta  
B(m,5:6)=str2num(fscanf(li));  
fprintf(li,'freq 100000');  
end  
  
fclose(li)  
delete(li)  
clear li
```