



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES,
UNIDAD MORELIA

CRECIMIENTO ASIMÉTRICO DE ARREGLOS DE
NANOALAMBRES POR ELECTRODEPOSICIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
**LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES**

P R E S E N T A:
JUAN PATIÑO CÁRDENAS

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOAQUÍN DE LA TORRE MEDINA

MORELIA, MICHOACÁN

NOVIEMBRE, 2019



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES,
UNIDAD MORELIA

CRECIMIENTO ASIMÉTRICO DE ARREGLOS DE
NANOALAMBRES POR ELECTRODEPOSICIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

P R E S E N T A:
JUAN PATIÑO CÁRDENAS

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOAQUÍN DE LA TORRE MEDINA

MORELIA, MICHOACÁN

NOVIEMBRE, 2019



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 10** del **H. Consejo Técnico** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **05 de noviembre del 2019**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno (a) **Juan Patiño Cárdenas** de la **Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **416106532** con la tesis titulada: "Crecimiento asimétrico de arreglos de nanoalambres por electrodeposición", bajo la dirección como **tutor** del Dr. Joaquín de la Torre Medina.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dr. Rigoberto López Juárez
Vocal:	Dr. José Núñez González
Secretario:	Dr. Joaquín de la Torre Medina
Suplente 1:	Dr. Michel Alejandro Rivero Corona
Suplente 2:	Dr. Gabriel Espinosa Pérez

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Morelia, Michoacán a, 18 de noviembre del 2019.



DR. VÍCTOR HUGÓ ANAYA MUÑOZ
SECRETARIO GENERAL

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)56.23.73.00, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

Agradecimientos Institucionales

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia y a la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables por permitirme ser parte de su comunidad y darme los conocimientos necesarios para aportar a mi país en mi vida profesional.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia por brindarme el espacio necesario para realizar mi trabajo de tesis.

Agradezco parcialmente por el apoyo mediante los proyectos UNAM PAPIIT IN106619 y CONACYT CB2017-2018 No. A1-S-9588 y a la Beca de Titulación - Alto Rendimiento 2019 - 2020.

Agradezco a los miembros del Jurado de Examen, constituido por el Dr. Rigoberto López Juárez, Dr. José Núñez González, el Dr. Joaquín de la Torre Medina, el Dr. Michel Alejandro Rivero Corona y el Dr. Gabriel Espinosa Pérez por la atención brindada a este trabajo.

A mi asesor de tesis, el Dr. Joaquín de la Torre Medina por sus conocimientos científicos que me ha compartido, por su paciencia y por brindarme todo lo necesario para realizar esta tesis.

A Omar Novelo Peralta del Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica de la UNAM por el servicio brindado durante las sesiones de caracterización estructural de los materiales desarrollados en este trabajo.

A el Lic. Alejandro Rebollar Villagómez, a la M.V.Z. Miriam E. Lara Morales y a el Lic. Agustín Martínez Morales del Departamento de Servicios Escolares por guiarme y brindarme toda la información necesaria para hacer posible este trabajo.

Agradecimientos personales

Agradezco a mi familia. Mis padres Alejandro y Adela que nunca me dejaron solo. A mi hermana Teresa por brindarme su apoyo y a todos mis hermanos Rosario, Elena, Carmelo, Alejandra, Gelo y Gualo.

A Lucero por ayudarme a dar lo mejor de mí.

A mis amigos Isra, Aimee, Isa, Vianey, Ale y Ana que nos hemos acompañado y apoyado mutuamente, afrontando los obstáculos durante la carrera.

Índice general

1. Introducción	1
2. Antecedentes y marco teórico	7
2.1. Electrodeposición	10
3. Metodología experimental	15
3.1. Electrodeposición de nanoalambres en plantillas porosas	15
3.2. Microscopía óptica	21
3.3. Microscopía electrónica	23
4. Resultados y discusión	26
4.1. Crecimiento de perfiles de micro-gradiente a potencial constante	31
4.1.1. Efecto del material y la concentración molar	33
4.1.2. Modelo predictivo de la geometría del gradiente	37
4.2. Perfiles de micro-gradientes depositados a potencial variable	38
5. Conclusiones y perspectivas	43
5.1. Conclusiones	43
5.2. Perspectivas	44
Referencias	44
Apéndices	53

A. Ángulo contra potencial para los distintos electrolitos	53
B. Velocidades contra potencial para los distintos electrolitos	56

Resumen

Actualmente el interés en los materiales nanoestructurados ha alcanzado un punto donde metodologías novedosas y procesos más eficientes son necesarios para su aplicación en el desarrollo de dispositivos modernos más eficientes, económicos y sustentables. En este trabajo mostramos una estrategia para inducir un crecimiento asimétrico de arreglos de nanoalambres dentro de los poros de membranas de aluminio anodizado por la técnica de electrodeposición a tres puntas. El proceso es sencillo y versátil dado que no requiere de equipo sofisticado y se basa en el diseño de electrodos metálicos sobre una de las caras de las membranas porosas, los cuales sirven como cátodo para el crecimiento de los nanoalambres durante la electrodeposición. El crecimiento de los nanoalambres se lleva a cabo en una celda electrolítica en donde se permite el contacto del electrolito con una de las caras de la membrana, de manera que el electrolito llena los poros de la membrana y por consiguiente el crecimiento tiene lugar en cada punto donde se colocó el cátodo metálico, incluyendo sus bordes. Siguiendo esta técnica se induce un crecimiento tanto dentro de los poros como en la dirección lateral del cátodo metálico, originando un crecimiento con morfología de perfil de gradiente de altura de nanoalambres. Es decir, los nanoalambres siguen un crecimiento bidimensional a lo largo de la dirección vertical (dentro de los poros) y la dirección transversal de las membranas (paralelo al cátodo). El control en la morfología de los perfiles de gradiente de micro-altura ha sido logrado al variar parámetros electroquímicos como el potencial de electrodeposición y la concentración molar de las soluciones electrolíticas hechas de metales de transición como Níquel y Cobalto. Estas estructuras complejas son de particular interés para el diseño de dispositivos no-recíprocos para la absorción de señales de microondas. Los principales beneficios que se pueden obtener son la reducción de tamaño de los dispositivos y por consiguiente en la electrónica de altas frecuencias, las frecuencias de operación dependientes del tipo de material utilizado y tiempo necesario para la fabricación de los materiales estudiados. Como consecuencia se prevén mejoras y beneficios en el consumo energético de los dispositivos y por lo tanto en un menor impacto ambiental.

Abstract

Nowadays the interest in nanostructured materials has reached a point where novel and more efficient methodologies and processes are needed for their application in the development of more efficient, economical and sustainable modern devices. In this work we show a strategy to induce an asymmetrical growth of nanowire arrays within the pores of anodic aluminum oxide (AAO) porous membranes by a three-probe electrodeposition technique. The process is simple and versatile since it does not require sophisticated equipment and is based on the design of metal electrodes on one side of the porous membranes, which serve as a cathode for the nanowires growth during electrodeposition. The growth of the nanowires is carried out in an electrolytic cell where the contact of the electrolyte with one of the faces of the membrane is allowed, so that the electrolyte fills the pores of the membrane and therefore the growth takes place at each point where the metal cathode was placed, including its edges. Following this technique, growth is induced both within the pores and in the lateral direction of the metal cathode, causing a growth with a morphology of the height gradient profile of nanowires. That is, the nanowires follow a two-dimensional growth along the vertical direction (inside the pores) and the transversal cross section of the membranes (parallel to the cathode). Control on the morphology of the micro-height gradient profiles has been achieved by varying electrochemical parameters such as the electrodeposition potential and the molar concentration of the electrolytic solutions made of transition metals such as Nickel and Cobalt. These complex structures are of particular interest for the design of non-reciprocal devices for the absorption of microwave signals. The main benefits that can be obtained are the reduction of the size of the devices and therefore in high frequency electronics, the operating frequencies depending on the type of material used and the time required to manufacture the studied materials. As a result, improvements and benefits are anticipated in the energy consumption of devices and therefore in a lower environmental impact.

Capítulo 1

Introducción

El término nano derivado del griego $\nu\alpha\nu\omicron\zeta$ que significa “muy pequeño” es un prefijo utilizado para denotar un factor de 10^{-9} en el sistema métrico decimal. Es así como, a esta escala, la nanotecnología trata con estructuras o materiales de tamaño pequeño abarcando dimensiones desde uno hasta cien nanómetros. Para tener una idea de tales dimensiones, tengamos en cuenta que un nanómetro tiene una longitud aproximada al equivalente a 10 átomos de hidrógeno o 5 átomos de silicio en una línea recta [1].

Las nanoestructuras son materiales que han jugado un papel de gran importancia en el desarrollo tecnológico y científico de la humanidad y han sido utilizados a lo largo de la historia, aunque no se haya tenido conciencia propiamente de ello. Por ejemplo, la copa hecha por vidrieros romanos en el siglo IV (a.C.), que representa la muerte del rey Licurgo, está hecha de sosa y cal, y además contiene nanopartículas de oro y plata. Lo que hace interesante a esta copa es su variación de color de verde a rojo intenso al hacer incidir una fuente luminosa, que resulta de un efecto de difracción de coloración y depende de la proporción de nanopartículas en el material [2]. El uso de nanopartículas metálicas para crear una gran variedad de colores se puede observar también en las vidrieras de catedrales medievales [3]. Este tipo de materiales corresponde a uno de los primeros sistemas compuestos o nanocompuestos hechos a partir de nanopartículas metálicas huésped embebidas en una matriz anfitriona dieléctrica que ofreció en su tiempo funcionalidades novedosas debidas al caracter nanométrico de las partículas. Actual-

mente, los nanocompósitos representan una variedad de materiales que aprovechan propiedades físico-químicas de la nanoescala para su uso en aplicaciones macroscópicas en diversos ámbitos tecnológicos.

Uno de los materiales compuestos que mas atención ha recibido recientemente son las redes tri-dimensionales (3-D) de nanoalambres embebidas en membranas nanoporosas. La arquitectura única de estas redes las hacen componentes atractivas o nanodispositivos para una amplia gama de aplicaciones en sistemas de recolección / almacenamiento de energía [4–6], catalizadores [7], dispositivos de detección electrónica y actuadores [8–10], celdas solares [11], elementos electrocrómicos [12], dispositivos bioanalíticos [13,14] y biosensores [15]. Así, las nano-arquitecturas 3-D son un tipo de material que recientemente han recibido mayor atención. Por consiguiente, comprender la influencia de sus características morfológicas en sus propiedades magnéticas, de magneto-transporte eléctrico y de absorción y propagación de señales de alta frecuencia es de suma importancia para el desarrollo de aplicaciones de dispositivos con respuestas finamente ajustables. Sin embargo, la fabricación de nanoarquitecturas 3-D es extremadamente complicada con las técnicas litográficas convencionales y hasta ahora carece de la viabilidad comercial. Por el contrario, la síntesis asistida por plantilla nanoporosa es un enfoque ascendente (o *bottom-up*) versátil, de bajo costo, confiable y que permite la fabricación a gran escala de redes de nanoalambres con control en su tamaño, geometría, composición y morfología de superficie. Estas redes 3-D se obtienen por deposición electroquímica dentro de los nanoporos de una membrana. Entre los distintos tipos de membranas o plantillas nanoporosas se incluyen las plantillas de sílice [16], de copolímeros dibloque [12], membranas poliméricas grabadas o por *track etching* [7, 17], así como membranas de óxido de aluminio anodizado (AAO, por sus siglas en inglés) o alúmina [4, 18, 19]. Además de este tipo de nano-arquitecturas 3-D, se cuenta también con redes 3-D de nanoalambres con perfiles de gradiente de sus alturas, en los cuales los nanoalambres no se encuentran interconectados, sino que presentan un crecimiento asimétrico [20, 21]. Para la obtención de estas últimas nano-arquitecturas se han usado procesos como litografía electrónica [22], electrodeposición de nanoalambres en patrones topográficos [23] y por procesos combinados como el de electrodeposición y *dip-coating* o recubrimiento por inmersión dentro

de los poros de membranas de óxido de aluminio anodizado (AAO, por sus siglas en inglés) [21]. Particularmente, este último método ha permitido sintetizar redes de nanoalambres con crecimientos asimétricos en su altura o longitud, los cuales son sistemas muy interesantes para el desarrollo de dispositivos micro-ondas no-recíprocos. El principio de operación no-recíproca de estos dispositivos se basa en la asimetría de absorción de energía electromagnética que tiene lugar cuando una señal de alta frecuencia se propaga de un puerto a otro y en sentido opuesto. Particularmente, entre los dispositivos no-recíprocos basados en arreglos de nanoalambres magnéticos se cuenta con circuladores [24–27], aisladores [28], desfasadores diferenciales [20,21] y giradores [29]. No obstante, la fabricación de redes de nanoalambres con crecimientos asimétricos no es sencilla debido a la necesidad de combinar distintas técnicas experimentales, además de que sus dimensiones se encuentran todavía en las centenas de micrómetros. Existe por consiguiente la necesidad de desarrollar nuevos procesos más eficientes, económicos y sustentables para la síntesis de redes 3-D de nanoalambres con control en su morfología en escalas más reducidas, con el objetivo de aplicarlos en dispositivos orientados a la micro-electrónica de bajo consumo energético.

En este trabajo se han desarrollado y estudiado las características de redes 3-D de nanoalambres con perfiles de altura de nanoalambres tipo gradiente, los cuales han sido fabricados mediante una técnica de electrodeposición simplificada, versátil y de bajo costo. Mediante esta técnica ha sido posible controlar la morfología de las redes de nanoalambres mediante parámetros electroquímicos como el material de las especies en solución, su concentración molar y el potencial de reducción. El control en su morfología hace de estos materiales interesantes para su uso en aplicaciones en telecomunicaciones y procesamiento de información tales como circuladores, desfasadores y aisladores debido a su comportamiento electromagnético no-recíproco, que consiste en diferentes propagaciones de ondas electromagnéticas en sentidos opuestos a lo largo de una guía de onda o línea de transmisión.

Esta tesis está constituida por cuatro capítulos, donde el primero contiene los antecedentes generales de los nanocompuestos basados en redes 3-D de nanoestructuras interconectadas, como el marco teórico de la problemática del presente trabajo. En el segundo capítulo se detalla

la metodología experimental utilizada para la fabricación de redes 3-D de nanoalambres con perfiles de micro-gradiente de altura y las técnicas experimentales de caracterización. El tercer capítulo está orientado a la discusión y al análisis de los resultados obtenidos en la investigación y en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones correspondientes, además de que se discuten las perspectivas para trabajos futuros. Al final de esta tesis se cuenta con las referencias bibliográficas que la sustentan.

Objetivos

Objetivo General

Fabricar arreglos de nanoalambres por electrodeposición con control estructural en tres dimensiones mediante el uso de membranas nanoporosas y electrolitos de Cobalto y Níquel, donde una de las aplicaciones previstas es en el área de absorción de señales hiperfrecuencias.

Objetivos Particulares

- Fabricar arreglos de nanoalambres magnéticos por electrodeposición en membranas nanoporosas de óxido de aluminio anodizado.
- Inducir crecimientos asimétricos de los arreglos de nanoalambres y modificar su morfología mediante el control de parámetros electroquímicos como el potencial de reducción y la concentración molar de los electrolitos.
- Llevar a cabo caracterizaciones estructurales por microscopía electrónica des barrido y microscopía óptica de los perfiles de gradiente de arreglos de nanoalambres.

Justificación

En esta investigación de carácter experimental se ha llevado a cabo un estudio del mecanismo de formación de estructuras tri-dimensionales (3-D) basados en arreglos de nanoalambres con perfiles de micro-gradiente de altura y denominados como perfiles de micro-gradientes de nanoalambres, o simplemente micro-gradientes. Las principales razones de haber realizado dicho estudio son las siguientes: 1) Resultan interesantes las características de las estructuras 3-D presentadas en el trabajo de Carreón [21], en donde los perfiles de gradiente de altura de nanoalambres inducidos por la técnica combinada de electrodeposición y *dip-coating* siempre van acompañados por una microestructura, a saber el micro-gradiente, cuyo mecanismo de formación no ha sido estudiado ni comprendido en detalle hasta el momento; 2) El proceso de fabricación es sencillo y fácil de realizar y por consiguiente las microestructuras 3-D resultantes son de un interés particular para su aplicación en la micro-electrónica, en el almacenamiento de energía, en el bio-sensado, entre otras. Entre los beneficios de estas estructuras, los materiales de los que están hechos y la reducción en sus dimensiones los hacen interesantes para el desarrollo de dispositivos de un menor tamaño y que operen a frecuencias mayores en comparación con los imanes de ferritas. De esta manera, la investigación llevada a cabo en este trabajo está enfocada al desarrollo de materiales micro-estructurados basados en arreglos de nanoalambres cuyo consumo energético se verá potencialmente reducido en virtud de las características mencionadas, por lo que representa una alternativa a dispositivos actuales convencionales con menor impacto ambiental.

Hipótesis

- El mecanismo de formación de los perfiles de micro-gradiente en arreglos de nanoalambres es resultado de un crecimiento bi-direccional vía la extensión del cátodo que permite la nucleación de los nanoalambres.
- El control de variables como el tipo de material a electrodepositar, su concentración molar en solución y el potencial de reducción permitirá tener un control sobre la morfología de

los arreglos de nanoalambres que se fabricarán dentro de los poros de membranas de alúmina. Se espera que estas variables tengan una influencia significativa en el control preciso de las características estructurales de los perfiles de micro-gradientes de altura de nanoalambres.

- Los perfiles de micro-gradientes de altura de nanoalambres se podrán obtener con un ancho menor a los obtenidos mediante la técnica combinada de electrodeposición y *dip-coating* desarrollada previamente [21].
- La implementación de la técnica de fabricación de las microestructuras será sencilla y fácil de reproducir debido al uso de un arreglo experimental de electrodeposición simplificado y sin el uso de equipo sofisticado.

Capítulo 2

Antecedentes y marco teórico

Podemos definir a un gradiente como la variación de una magnitud o una propiedad en función de la distancia. Esta variación gradual nos permite, a su vez, observar en un cierto espacio la variación de determinada propiedad. Existen varias metodologías para la fabricación de estos gradientes de las cuales se han realizado varias recopilaciones. Algunas de estas recopilaciones se basan en el uso de la electroquímica [30], que combinada con otras técnicas puede ser utilizada para aplicaciones principalmente tecnológicas y biológicas. También se tienen aquellos basados en microfluídica [31, 32], que es la ciencia que estudia el manejo de fluidos en microescala (10-9 a 10-18 litros) [33] y cuya importancia radica principalmente en mejorar nuestra comprensión de procesos biológicos y de la salud. De igual manera se han realizado recopilaciones con el fin de estudiar fenómenos interfaciales (gradientes químicos y morfológicos) y sus aplicaciones para campos como la biomédica y el estudio del fenómeno de mojado [34].

Un tipo de variación de interés es el de propiedades fisicoquímicas. Para la fabricación de gradientes basados en el uso de la electroquímica, que son aquellos de nuestro interés, podemos observar como los procesos electroquímicos se pueden combinar con otras técnicas para obtener resultados interesantes. Esta capacidad de compatibilidad señala una facilidad en el uso de la técnica y su versatilidad. Algunos trabajos dependen exclusivamente de la electroquímica mientras que otros pueden hacer un uso combinado de esta con luz [35], *dip-coating* [21] o campos magnéticos [36]. Por mencionar un ejemplo, se puede ver como se ha logrado fabricar de forma

controlada gradientes químicos ligados a la superficie creados por transferencia de masa, en términos de la pendiente y densidad superficial como una forma de promover reacciones en sitios específicos al concentrar los sitios activos, esto al aplicar una diferencia de potencial entre dos electodos que va de 0.4 a 1.V reduciendo al Cu(II) a un catalíticamente activo Cu(I) en el cátodo y una reoxidación de Cu(I) a Cu(II) en el ánodo [37].

Un método simple para fabricar gradientes implica el uso de un gradiente de potencial en el plano, del cual una subclase de estos gradientes que ha sido utilizada recientemente y con mucha frecuencia es el gradiente electroquímico bipolar. Esta es una opción que ha sido utilizada para crear una gran variedad de composiciones de materiales y morfologías en distintas superficies [38]. Trabajos con electodos bipolares han sido realizados para obtener de forma simple y con buenos resultados superficies catalizadoras como la realizada con nanoestructuras de MoS_x [39] o utilizando monocapas de Calcogenuros con Metales de Transición (TMD), como sería MoWS_x [40] en sistemas dirigidos a la reacción de evolución de hidrógeno. También ha sido utilizada para gradientes de composición y evolución en la morfología en substratos, por ejemplo, la deposición catódica de aleaciones $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ resultando en morfologías que van desde pirámides y dendritas a nano/microesferas [41] o para modificar superficies con gradientes químicos utilizando hasta tres diferentes metales [42].

Sin duda la combinación de estas distintas metodologías ha permitido obtener una gran variedad de morfologías y composición de gradientes, incluso del control en su tamaño. El poder obtener los gradientes con la especificaciones que se solicita ha permitido darles, de igual forma, una gran cantidad de usos para distintas aplicaciones, principalmente biológicas [31, 43, 44] y tecnológicas. Particularmente, para las aplicaciones biológicas se han fabricado principalmente dispositivos con gradiente microfluídicas.

Por otra parte, un tipo de arquitectura 3-D de especial interés para las aplicaciones tecnológicas, enfocadas a la microelectrónica de las hiperfrecuencias (del orden de los GHz), son los arreglos de nanoalambres con perfiles de gradiente de altura que han sido reportados recientemente por C. E. Carreón-González, *et al* [21, 45]. En este trabajo previo se destaca el uso de una técnica experimental combinada de electrodeposición y *dip-coating* para la fabricación de

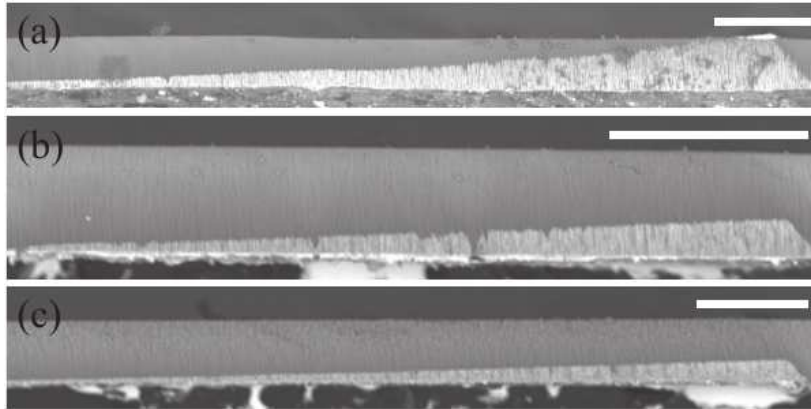


Figura 2-1: Micrografías SEM de la sección transversal de arreglos de nanoalambres que presentan un perfil de gradiente de altura con anchos de (a) $820 \mu\text{m}$, (b) $390 \mu\text{m}$, y (c) $700 \mu\text{m}$. Figura adaptada de [21].

tales redes 3-D de nanoalambres embebidos en membranas nanoporosas de alumina y su control estructural a lo largo de una dirección específica del arreglo de nanoalambres.

En este trabajo se hizo uso de un método de metalizado de las membranas nanoporosas mediante el pintado de una de sus caras con eutéctico de Indio y Galio (eGaIn), lo cual funciona como cátodo para el crecimiento de los nanoalambres por electrodeposición. De esta manera, la cara opuesta de las membranas queda completamente limpia y expuesta a la solución electrolítica. La fabricación de los perfiles de gradiente de altura reportados en este trabajo previo se llevaron a cabo al combinar la electrodeposición con el proceso de *dip-coating*. A manera de ejemplo, la Figura 2-1 muestra micrografías por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la sección transversal de arreglos de nanoalambres con perfiles de gradiente de altura fabricados mediante la técnica de electrodeposición y *dip-coating*. De la Figura 2-1 se observa que los perfiles de gradiente generados por esta técnica se encuentran localizados a la izquierda de cada una de las micrografías MEB, donde el control de su geometría se logró mediante el ajuste de parámetros de la técnica de síntesis, tales como las velocidades del *dip-coating* y de crecimiento de los nanoalambres. Sin embargo como puede observarse en cada una de las micrografías MEB, cada uno de los perfiles de gradiente de altura de nanoalambres generados mediante la electrodeposición y *dip-coating*, va acompañado por una microestructura a la derecha de cada una,

la cual tiene una forma similar al primero pero mucho más pequeño. Cabe mencionar que esta estructura fue identificada por C. E. Carreón-González, *et al* [45], sin embargo no fue estudiada ni discutida brevemente, por consiguiente su mecanismo de formación no había sido entendido hasta el momento. En este trabajo se reporta el mecanismo de formación y el control de la morfología de estas microestructuras, las cuales las denominamos como perfiles de micro-gradiente de altura de nanoalambres a partir de este momento. Una de las conclusiones de las observaciones hechas previamente es que la formación de los perfiles de micro-gradientes no requiere del proceso de *dip-coating* en vista de que crecen espontáneamente. No obstante, se parte de la hipótesis de que su formación está ligada a un efecto de borde del cátodo de eGaIn usado para el crecimiento de los nanoalambres. Por consiguiente, además de tener un crecimiento dentro de los nanoporos de la membrana de alúmina, también se genera un crecimiento del cátodo metálico, lo cual a su vez cubre nanoporos expuestos y genera nuevos puntos de crecimiento para otros nanoalambres adyacentes. Es aquí donde se toma como punto de partida la investigación desarrollada en este trabajo, vinculando este efecto a distintas variables y el cómo se pueden controlar para obtener perfiles de micro-gradientes de altura con geometrías específicas. Además se presenta un modelo matemático predictivo para la geometría de los micro-gradientes teniendo en cuenta las condiciones experimentales en que se llevan a cabo.

2.1. Electrodeposición

La deposición electroquímica o electrodeposición se entiende como una electrólisis especial que resulta de la deposición de un material sólido en un electrodo. El proceso se basa básicamente en la difusión de especies cargadas a través de una solución cuando un campo eléctrico es aplicado, y la reducción de las especies de crecimiento cargadas en la superficie de crecimiento la cual sirve también de electrodo [1]. Cuando un sólido se sumerge en un solvente polar o una solución electrolítica, se desarrollará una carga superficial como se puede observar en la figura 2-2. Entre este electrodo y la solución electrolítica se da una interface en la que ocurre una transferencia de carga. Si la reacción provoca que el material pierda o gane electrones para lograr

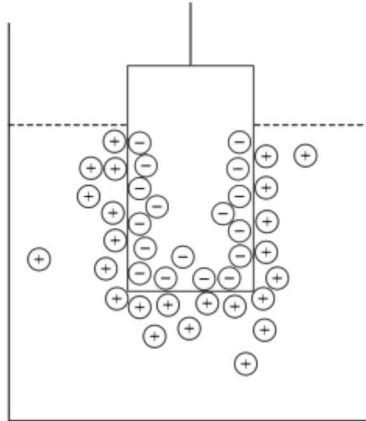


Figura 2-2: Carga en la interfase electro sólido y el electrolito.

un estado de equilibrio, se dice que es una reacción de oxidación o reducción, respectivamente. Esto lo podemos ver como



donde la reacción que va de izquierda a derecha es un proceso de reducción y la reacción de derecha a izquierda es un proceso de oxidación.

En la celda electrolítica (ver Figura 2-3), que es el lugar donde se da el proceso de electrolisis, el ánodo (electrodo conectado al lado positivo de la fuente de poder) es donde se lleva a cabo el proceso de oxidación mientras que en el cátodo (electrodo conectado al lado negativo de la fuente de poder) es donde se lleva a cabo la reacción de reducción y que es donde se da a cabo la deposición [1]. La reacción electroquímica que tiene lugar en un electrodo (ya sea ánodo o cátodo) está determinada por los potenciales de electrodo relativos de los materiales presentes en el sistema. Los metales nobles a menudo se usan como un electrodo inerte en las celdas electrolíticas.

Al aplicar una diferencia de potencial en dos electrodos planos paralelos que se encuentran sumergidos en una solución electrolítica tendremos una región en el centro de estos electrodos en donde el potencial será función de la distancia entre ellos. El valor del potencial en la región entre los dos electrodos, un electrodo con valor ψ_I y el segundo electrodo con valor ψ_{II} , provoca

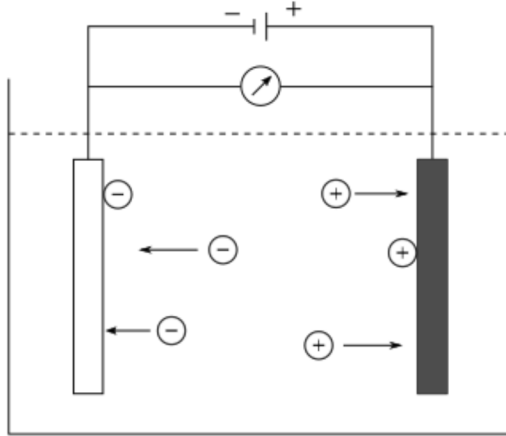


Figura 2-3: Esquema de una celda electrolítica conectada a una fuente de poder. Los círculos con signos + y - indican cargas eléctricas transferidas a electrodos de carga opuesta.

una caída de potencial el cual se encuentra en mayor proporción en las interfaces electrodo-solución en donde las diferencias de potenciales serán $\psi'_I - \psi'_{II}$ para el electrolito [46]. Es fácil ver al campo eléctrico como el cociente de la diferencia de potencial entre la distancia a través de la solución, con un signo negativo que indica que la fuerza se efectúa sobre una carga positiva en una dirección opuesta a la dirección del gradiente positivo del potencial. Es decir, cuando se divide este trabajo $\psi'_I - \psi'_{II}$ por la distancia a la cual es transportada esta carga de prueba, $x_I - x_{II}$, se obtiene la fuerza por unidad de carga o campo eléctrico E

$$E = \frac{\psi'_I - \psi'_{II}}{x_I - x_{II}} \quad (2.1.2)$$

En un conductor electrolítico no solamente puede variar la concentración de los agentes que transportan carga, sino también la carga por cada uno de ellos. La conductividad específica de una disolución electrolítica varía con la concentración. Al crear el campo eléctrico en el electrolito, el movimiento aleatorio de los iones en la solución cambian provocando que el movimiento de los iones sea en dirección al electrodo con carga opuesta a la carga del ion. Este flujo de iones es proporcional al campo ya que los campos son pequeños. Al aplicar un gradiente de potencial, que se traduce en un campo eléctrico, iones positivos en la solución se movilizan al electrodo

negativo y los iones negativos al electrodo positivo. Antes de aplicar un campo externo, se presenta una electro-neutralidad en el electrolito. Al aplicar un campo eléctrico y desplazar los iones, tiende a haber una separación de cargas con los iones negativos en el electrodo positivo y los iones positivos en el electrodo negativo. Para evitar la concentración de carga en los electrodos y que provoquen un campo que se oponga al campo ejercido, conductores metálicos son utilizados para transportar la carga de los iones que se acumulan en los electrodos, dando así lugar a un sistema en que la carga se transporta en el electrolito mediante iones y mediante electrones de conducción libres en el conductor metálico. Para que esto ocurra es necesario que los iones tomen y cedan electrones de los electrodos, es así que sufren procesos de reducción al recibir electrones del electrodo y se oxidan al ceder electrones. Ya que estas transferencias de electrones se producen en los electrodos, el desplazamiento iónico no conduce a una separación de cargas y a la formación de un campo de electro-neutralidad dando un flujo de carga continúa, es decir, se tiene un conductor iónico [46].

Teniendo una transferencia de carga, la corriente en el electrodo I_i y la corriente en el electrolito I_e deben ser iguales para así tener una continuidad en la corriente en la interfaz electrodo-electrolito y así obedecer la ley de Kirchoff en la que las sumas de las corrientes en una unión es igual a cero [46]. Multiplicando estas corrientes por un determinado tiempo t obtenemos una cantidad de electricidad transportada por los electrones igual a la cantidad de electricidad transportada por lo iones

$$Q_i = Q_e \quad (2.1.3)$$

Suponiendo que la cantidad de electricidad debido al paso de un electrón multiplicado por el número de Avogadro es un faradio $Q_e = N_A e_0 = F$ y la carga de cada ion en la reacción es $z_i e_0$, así podemos relacionar la carga con la cantidad de iones depositados en el electrodo de la forma

$$\frac{Q}{z_i e_0} = \frac{N_A e_0}{z_i e_0} = \frac{N_A}{z_i} (\text{iones}) = \frac{1}{z_i} (\text{moles de iones}) \quad (2.1.4)$$

Por lo que podemos señalar a la carga obtenida, es decir, la carga transferida por el material depositado al formar los nanoalambres dentro de la membrana como

$$Q = (\text{moles de iones})e_0 \quad (2.1.5)$$

La exigencia de una continuidad de corriente en la interfase conduce a la siguiente ley: El paso de un faradio (F) de carga, resulta en la reacción electródica de un equivalente ($1/z_i$ moles) de iones dotados cada uno de la carga $z_i e_0$. Este es el enunciado de la ley de Faraday. A la inversa, si $1/z_i$ moles de iones experimentan una transferencia de carga, pasa a través del circuito $1 F$ de electricidad, o bien pasan zF por mol de iones transformados. Sabiendo que la carga obtenida debido al material depositado para formar los nanoalambres se logra al integrar sobre todo el tiempo en que se aplicó la corriente en el circuito, se puede señalar a la carga como [46]

$$Q_e = I_e t \quad (2.1.6)$$

ó

$$Q = \int I dt \quad (2.1.7)$$

Es importante mencionar que la Ecuación (2.1.7) será utilizada a lo largo de los experimentos de crecimiento de arreglos de nanoalambres con el objetivo de cuantificar su carga y así tener una idea aproximada de la cantidad de material depositado en las estructuras a estudiar.

Capítulo 3

Metodología experimental

En este capítulo se presentan las distintas técnicas experimentales para la fabricación y caracterización de las muestras con perfil de micro-gradientes. Se comienza presentando la técnica de electrodeposición de nanoalambres utilizada para la fabricación de las muestras, para luego discutir las técnicas de caracterización estructural por microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica.

3.1. Electrodeposición de nanoalambres en plantillas porosas

La metodología de nanofabricación puede ser dividida generalmente en dos tipos de enfoques: *top-down* y *bottom-up*. El enfoque *top-down* se refiere a acercarse a la nanoescala a partir de dimensiones mayores, mediante el uso de técnicas como la litografía electrónica, la nanoimpresión, la sonda de barrido y la evaporación por bombardeo electrónico [46]. En contraste, mediante el enfoque de fabricación *bottom-up* se construyen artefactos desde el nivel molecular a estructuras de mayor tamaño, a través de moléculas individuales o colecciones de moléculas que se aglomeran o se autoensamblan [47]. La electrodeposición es una aproximación del enfoque *bottom-up* que se ha usado tradicionalmente para producir películas metálicas.

Las propiedades físicas de los materiales pueden ser alteradas drásticamente cuando su tamaño se acerca a dimensiones submicrométricas, lo cual abre nuevos horizontes en realizar

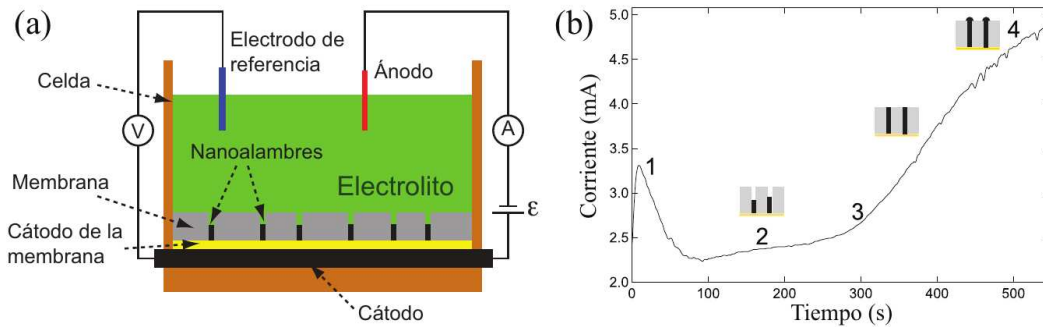


Figura 3-1: (a) Representación esquemática de una celda electrolítica para la electrodeposición de nanoalambres dentro de una membrana de alúmina. (b) Curva de corriente contra tiempo para la electrodeposición de nanoalambres de níquel en una membrana de policarbonato con poros de diámetro de 60 nm a -1.0 V. Figura adaptada de [48].

ingeniería de bajo costo (por unidad) de dispositivos con un rendimiento novedoso y drásticamente mejorado. Las membranas nanoporosas de AAO son utilizadas como moldes para procesar materiales como bloques de construcción en la nanoescala. De esta forma, redes de nanoalambres densamente pobladas pueden ser creadas, controlando el orden y tamaño, pues son características inherentes de los poros de las membranas en donde los nanoalambres son crecidos [49]. Típicamente la membranas de AAO usadas para el crecimiento de arreglos de nanoalambres se encuentran disponibles comercialmente (de marcas como Whatman y Synkera) y sus características estructurales incluyen nanoporos que van desde los 15 nm hasta los 200 nm de diámetro y con una porosidad de entre 10 % al 40 %. Los nanoalambres son nanopartículas con una relación de aspecto longitud/diámetro muy grande mayor a 100 y pueden ser fabricados de una gran variedad de materiales. Un nanoalambre puede por sí solo ser un componente útil o puede serlo también cuando este se integra junto a otros nanoalambres para dar como resultado dispositivos integrados funcionales. El interés en utilizar los nanoalambres como bloques de construcción para desarrollar dispositivos nanoelectrónicos, nanofotónicos y nanofluídicos mediante el enfoque *bottom-up* es debido al reto de crear dispositivos y sistemas integrados en masa y de forma económica al reducir su tamaño a la escala nanométrica. Por consiguiente existe un incremento considerable en la necesidad de desarrollar tecnologías de nano-fabricación de bajo costo para enfrentar el desafío de producir nanomateriales a gran escala.

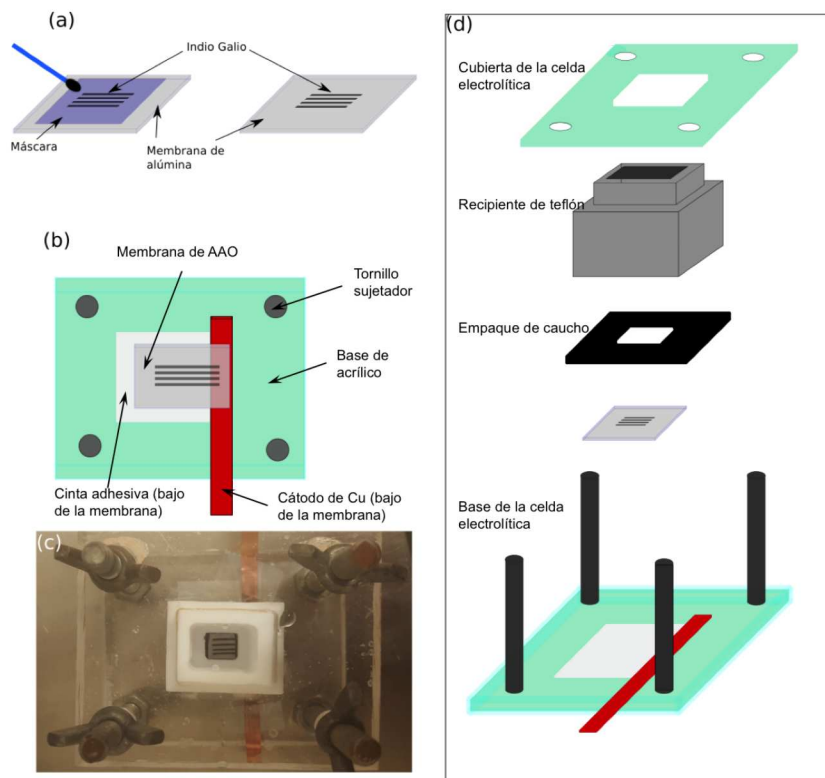


Figura 3-2: (a) Proceso de fabricación de líneas de eutéctico Indio-Galio usando la máscara para aplicar el eutéctico. (b) Diagrama esquemático del montando de la muestra sobre una superficie plana compuesta por cinta adhesiva y una lámina de cobre. (c) Fotografía de la celda electrolítica armada mostrando la muestra dentro de la celda. (d) Diagrama del procedimiento de armado de la celda y las distintas partes que la componen.

El proceso de fabricación de los nanoalambres por electrodeposición es un procedimiento sencillo que por sí solo puede ser utilizado para lograr arreglos con distintas morfologías. En este trabajo se utilizaron membranas de alúmina con porosidad del 40% y diámetro de poro de 200 nm como sustratos anfitriones de nanoalambres de cobalto y níquel. Para realizar el depósito de los iones metálicos dentro de los poros de la membrana, se aplicó eutéctico Indio-Galio (eGaIn) en cuatro líneas delgadas paralelas sobre la superficie de uno de los lados de la membrana para que funcionaran como electrodo de trabajo en la celda electrolítica, como la que se muestra en la Figura 3-1 (a). Las líneas de eGaIn han sido fabricadas colocando un pedazo de papel con orificios en forma de líneas. Este papel con orificios sirve de máscara para aplicar el eGaIn con un hisopo, como se puede observa en la Figura 3-2 (a). De esta forma, al retirar la

máscara, cuatro líneas independientes y paralelas quedan impresas sobre una cara de la membrana de AAO. La membrana se coloca posteriormente sobre una superficie plana compuesta en su mayoría por cinta adhesiva que aísla a la membrana junto con electrolito y una sección de las líneas de eGaIn. Esto permite que las cuatro líneas del eutéctico tengan contacto en un extremo con el electrolito y en el otro extremo con el cátodo de cobre de la celda electrolítica en forma de lámina, como se observa en la Figura 3-2 (b). Es importante mencionar que la cinta adhesiva y la lámina de cobre deben estar al mismo nivel, de manera que formen una superficie completamente plana, lisa y sin bordes para evitar crear zonas que puedan inducir puntos de presión y por tanto provocar que la membrana se quiebre.

Esta configuración permite aislar al electrolito en contacto con la membrana en un área limitada de las líneas de eutéctico, tal como se puede observar en la Figura 3-3 en la cual se representa la fuerza aplicada por la celda de teflón y la base de acrílico sobre la membrana de AAO, restringiendo el electrolito al interior de la celda. De este modo no existe un contacto directo entre el electrolito y el electrodo de cobre, dándose así el depósito de los iones metálicos únicamente sobre las líneas de Indio-Galio durante el proceso de electrodeposición. Las demás partes que componen la celda se pueden ver en Figura 3-2 (d), denotándose dos bases de acrílico (azul claro), una inferior donde se coloca la membrana en contacto con el electrodo de cobre (comparar con Figura 3-2 (b)) y una superior que permite mantener a la celda unida y fija con los cuatro tornillos de las esquinas mediante el uso de tuercas para ajustar la presión entre la celda y un empaque de caucho (en color negro) que impide el escurrimiento del electrolito. El recipiente de teflón que contiene el electrolito (gris oscuro) permite aplicar una presión uniforme sobre el empaque de caucho y sobre la membrana de AAO, evitando romperla y limitando el

Tabla 3-1: Electrolitos usados para la deposición de arreglos de nanoalambres, indicando sus composiciones, concentraciones y potenciales de equilibrio.

Electrolito	Concentración	Componentes	E_{eq}
Cobalto	1 M	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (281.1 g/L) + H_3BO_3 (61.83 g/L)	-0.48 V
Cobalto	0.5 M	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (140.55 g/L) + H_3BO_3 (30.91 g/L)	-0.49 V
Níquel	1 M	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (262.84 g/L) + H_3BO_3 (61.83 g/L)	-0.36 V
Níquel	0.5 M	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (131.42.55 g/L) + H_3BO_3 (30.91 g/L)	-0.31 V

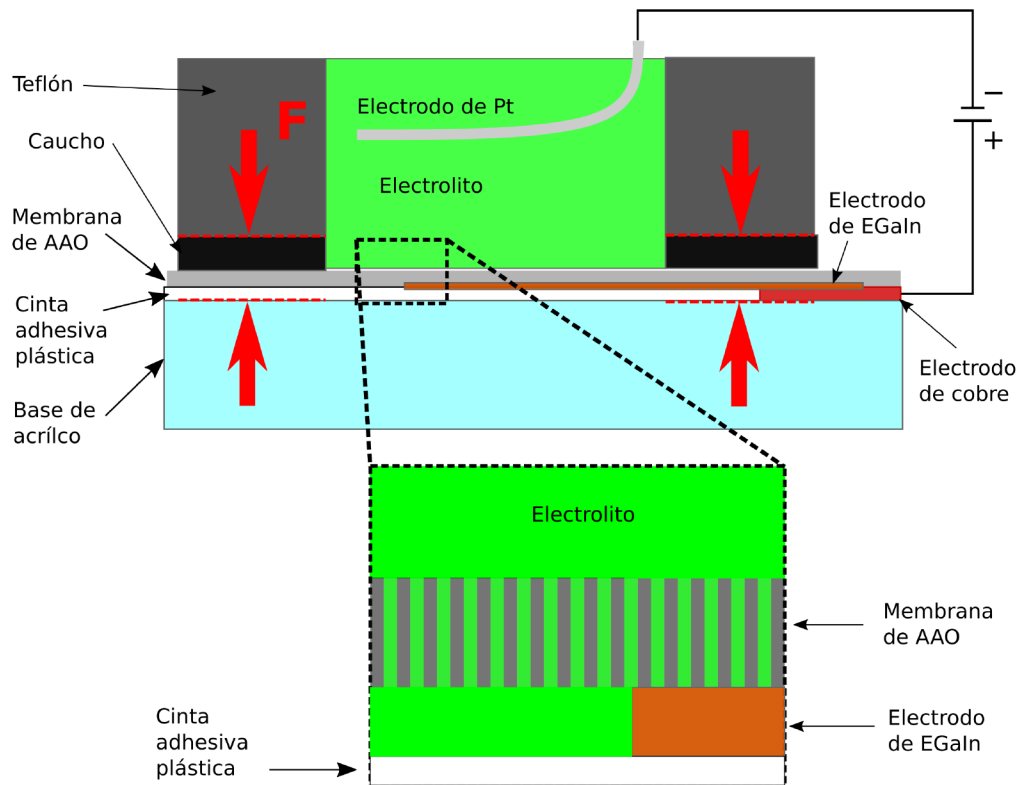


Figura 3-3: Diagrama del corte transversal de la celda electrolítica y acercamiento al electrodo de EGaln y sus puntos de contacto con el electrolito.

área de contacto del electrolito con las líneas del eutéctico a través de los poros de la membrana.

Para completar el armado de la celda se vierte el electrolito que contiene los iones metálicos a depositar, se colocan el electrodo de referencia y el contraelectrodo de platino, de manera que el primero permite registrar la carga depositada mientras que el segundo completa el circuito eléctrico. Distintos electrolitos se utilizaron para llevar a cabo los procesos de electrodeposición; esto debido al interés que se tiene en investigar el efecto de utilizar distintos metales y a distintas concentraciones. Los electrolitos utilizados se presentan en la tabla 3-1.

Electrodeposición a tres puntas

El equipamiento utilizado para llevar a cabo la electrodeposición es un arreglo experimental compuesto por una unidad de alimentación/medición de voltaje/corriente eléctrica que permite

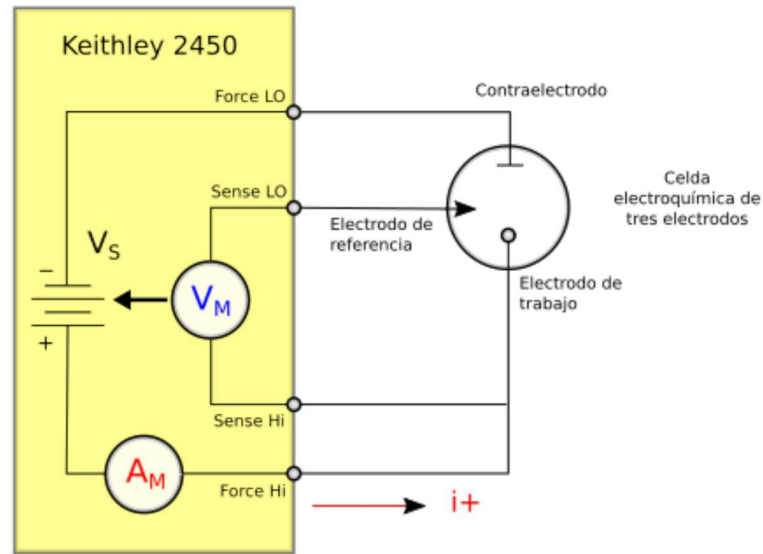


Figura 3-4: Circuito para experimento de electrodeposición en configuración de tres electrodos con el SMU Keithley 2450. Imagen adaptada de [50].

controlar una celda electrolítica a tres electrodos. Estos son: 1) el electrodo de trabajo en el cual se lleva a cabo la reacción de interés que es donde se depositan los iones metálicos para formar los nanoalambres; 2) el contraelectrodo, que junto al electrodo de trabajo cierra el circuito y permite controlar el voltaje aplicado al electrolito; y 3) un electrodo de referencia que, como su nombre lo indica, es una referencia para medir y controlar el potencial del electrodo de trabajo. Para llevar a cabo el control vía remota del experimento se utilizaron programas desarrollados en la paquetería *Laboratory Virtual Engineering Workbench* (LabVIEW) a través del protocolo de comunicación *bus de interfaz de propósito general* (GPIB, por sus siglas en inglés). Los programas de interfaz gráfica en LabVIEW utilizados fueron desarrollados previamente en el laboratorio de materiales nanoestructurados del Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, por el Dr. Joaquín de la Torre Medina. Mediante esta programación se llevó a cabo el control del potencial o voltaje aplicado por la unidad de alimentación y medición (SMU: Source Meter Unit, marca Keithley, modelo 2450). El SMU es un instrumento que ha sido adaptado para ser utilizado como un potenciostato en el modo de cronoamperometría en el cual se mantiene constante el potencial del electrodo de trabajo con respecto al potencial del

contraelectrodo (electrodo de platino), mientras que la corriente eléctrica o carga transferida es registrada por el electrodo de referencia. En este trabajo se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia. El diagrama del funcionamiento del SMU se puede ver en la Figura 3-4.

El uso de los programas interfaz gráfica en LabVIEW nos permite llevar a cabo una observación en tiempo real de la deposición del material. El panel de control de estos programas se muestra en la Figura 3-5. La Figura 3-5 (a) muestra la interfaz gráfica utilizada para la cronoamperometría (a voltaje constante), mientras que la Figura 3-5 (b) muestra la interfaz utilizada para los crecimientos a potenciales que varían en el tiempo. La interfaz gráfica permite controlar remotamente el potencial aplicado del SMU Keithley 2450 al electrolito y mostrando en tiempo real los valores de la corriente eléctrica registrada en una gráfica $I(t)$.

3.2. Microscopía óptica

Con el objetivo de tener un primer acercamiento a la observación de las morfologías deseadas, previo al uso de la microscopía electrónica, se hizo uso de la microscopía óptica. Sin embargo, al manejar estructuras de tamaño que va desde los 40 nm hasta los 100 nm no es muy recomendable el uso de la microscopía óptica puesto que el rango de observación va hasta los 200 nm [51]. Es hasta este punto donde se puede resolver los detalles en imágenes con el uso de lentes convencionales por lo que mediante este tipo de microscopía no es posible obtener una imagen clara de la morfología y las características superficiales de estructuras de tamaño nanométrico. Para poder observar la morfología de los perfiles de micro-gradientes de nanoalambres se realizó un corte transversal a la membrana de modo que el borde del corte atravesara perpendicularmente a la línea que contiene a los nanoalambres. Este corte se realiza colocando a la membrana entre dos portaobjetos, exponiendo una parte de esta fuera de los portaobjetos de forma que su borde se encontrara perpendicular a la línea que contiene los nanoalambres. Posteriormente se aplica una fuerza normal a la superficie de la membrana expuesta, como se observa en la Figura 3-6 (a), provocando un corte limpio de la membrana y por consiguiente exponiendo una vista lateral

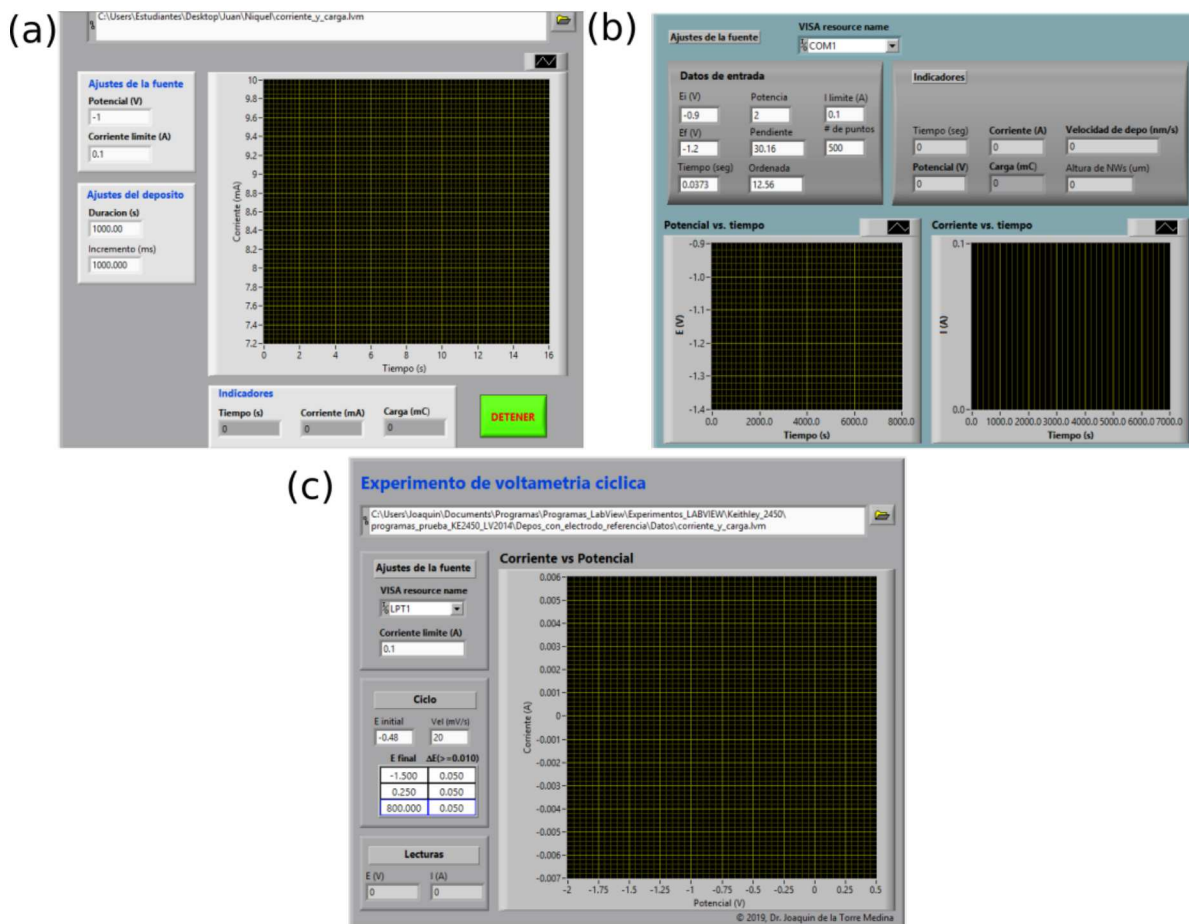


Figura 3-5: Programas de interfaz gráfica desarrollados en LabVIEW utilizadas para electrodeposiciones a (a) potencial constante y (b) potencial variable y (c) para ciclo voltametría.

del perfil de micro-gradiente.

Cabe mencionar que los nanoalambres metálicos, al estar depositados dentro de membranas de AAO, le confiere a la muestra la característica de un cambio de color en donde se encuentran los nanoalambres. Esta característica del cambio de color debido a los nanoalambres ha permitido observar el perfil de micro-gradiente a partir de la sección transversal de las membranas de AAO, expuesto mediante el procedimiento descrito más arriba. Un ejemplo de un perfil de micro-gradiente visto con el microscopio óptico se muestra en la Figura 3-6 (b). Para llevar a cabo este tipo de observaciones se utilizó un microscopio trinocular con cámara digital 3.0MP,

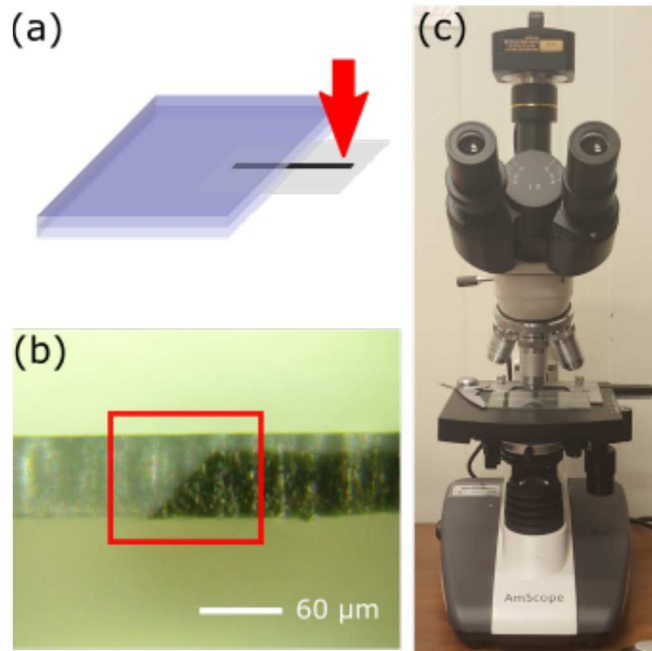


Figura 3-6: (a) Técnica usada para la ruptura de la membrana de AAO con la línea que contiene al perfil de micro-gradiente. (b) Imagen obtenida de la parte expuesta con el perfil de micro-gradiente (cuadro rojo). (c) Microscopio óptico AmScope con cámara digital acoplada en su parte superior.

40X-200X - AMSCOPE, como se observa en la Figura 3-6 (c). Para realizar la observación se coloca la membrana perpendicularmente a la superficie del portaobjetos del microscopio. La imagen mostrada en la Figura 3-6 (a) consiste de un perfil de micro-gradiente de nanoalambres de níquel, que ha sido fabricada a un potencial de -1.4 V mediante el uso del electrolito a 1 M de la Tabla 3-1. Pese a sus limitaciones, la microscopía óptica nos ha permitido realizar mediciones precisas de los gradientes, en sus ángulos y alturas. Habiendo ya observado los perfiles de micro-gradiente con el microscopio óptico se eligieron muestras específicas para su posterior caracterización por microscopía electrónica de barrido.

3.3. Microscopía electrónica

La idea de utilizar electrones, al igual que la luz, es porque estos pueden ser refractados y enfocados con lentes, y estos debido a su carga pueden ser dirigidos ya sea por campos

magnéticos o eléctricos. Si los campos magnéticos y eléctricos son diseñados cuidadosamente en el instrumento, estos pueden enfocar un haz de electrones de manera similar que un haz óptico. El microscopio utilizado para caracterizar las muestras es un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-7600F. El uso de la microscopía óptica ha permitido observar con ciertas limitaciones los resultados obtenidos para los ángulos de los perfiles de micro-gradientes. El grosor de la membrana es de aproximadamente unos $60 \mu\text{m}$, por lo que para lograr observar estructuras detalladas como esta y de tamaño nanométrico necesitamos disponer del microscopio electrónico de barrido (SEM: Scanning Electron Microscope). Para analizar la estructura de una muestra se requiere el uso de microscopios especializados donde el medio interactúe con electrones de alta energía, como es el caso del microscopio electrónico de barrido. Para llevar a cabo la microscopía con electrones se deben tomar ciertas medidas como realizarlas en el vacío y también que la muestra debe ser un buen conductor eléctrico.

El microscopio electrónico de barrido permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica y micrométrica. El SEM nos permite obtener imágenes de la topografía de la superficie de una gran variedad de materiales [52]. La forma en que los microscopios electrónicos de barrido están contruidos varía de fabricante a fabricante pero el funcionamiento sigue siendo el mismo. Su funcionamiento se basa en analizar un área irradiándola con un haz de electrones enfocado sobre esta. Los electrones son generados por un cañón de electrones con un filamento de tungsteno y son acelerándolos con energías en el rango de 0.1 a 30 keV. Lentes electromagnéticos son usados para enfocar los electrones en un punto específico de la muestra. Al pasar por el último lente, el haz de electrones emerge a la cámara de la muestra donde interactúa con el espécimen para generar las señales que se usarán para formar una imagen que se forma punto por punto.

Un sistema de deflexión compuesto de embobinados (bobinas de barrido) desvía el rayo de electrones a zonas discretas de la muestra, de forma que se genera a la vez una imagen matricial de la zona del espécimen a observar. El tamaño de la ampliación aumenta cuando hay una menor deflexión del haz de electrones, cubriendo así una menor area del espécimen. El choque del haz de electrones con el espécimen genera varios tipos de señal que pueden ser usados para

mostrar una imagen. Los más utilizados son los electrones secundarios y los electrones retro-dispersados, los cuales son recolectados aplicando un voltaje positivo a la pantalla recolectora frente al detector. Aplicando un voltaje positivo en la pantalla recolectora permite que sólo se recolecten los electrones retro-dispersados y se repelen a los electrones secundarios, ya que son de baja energía [53].

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en arreglos de nanoalambres fabricados por electrodeposición con crecimientos asimétricos en geometría de perfil de micro-gradiente de altura. Primeramente se presentan los resultados al aplicar un potencial constante durante el crecimiento, para luego explicar el mecanismo de generación de crecimiento de los micro-gradientes. Estos resultados son de utilidad para analizar el efecto del potencial constante en la morfología del perfil de micro-gradiente para electrolitos de distintos metales y con dos concentraciones molares diferentes. Finalmente, estos resultados son aprovechados para diseñar arreglos de nanoalambres con perfiles de micro-gradiente que resultan de la aplicación de un potencial variable. En estos sistemas se reporta el control de la morfología para distintas condiciones experimentales y se obtienen morfologías distintas a las observadas para el caso de la aplicación de un potencial constante.

El principal efecto observado en este trabajo es la formación del perfil de micro-gradiente, que consiste en una estructura conformada por una variación gradual en la altura de un arreglo de nanoalambres (véase la Figura 4-1 (a)). Los arreglos de nanoalambres fabricados por electrodeposición en este trabajo son de Ni y Co a partir de las soluciones mostradas en la Tabla 3-1. El mecanismo responsable del crecimiento de los perfiles de micro-gradiente es la aplicación de un cátodo de eGaIn en forma de línea colocado estratégicamente sobre la cara inferior de la membrana. Como se observa en Figura 4-1 (b) de la vista de la cara inferior de la

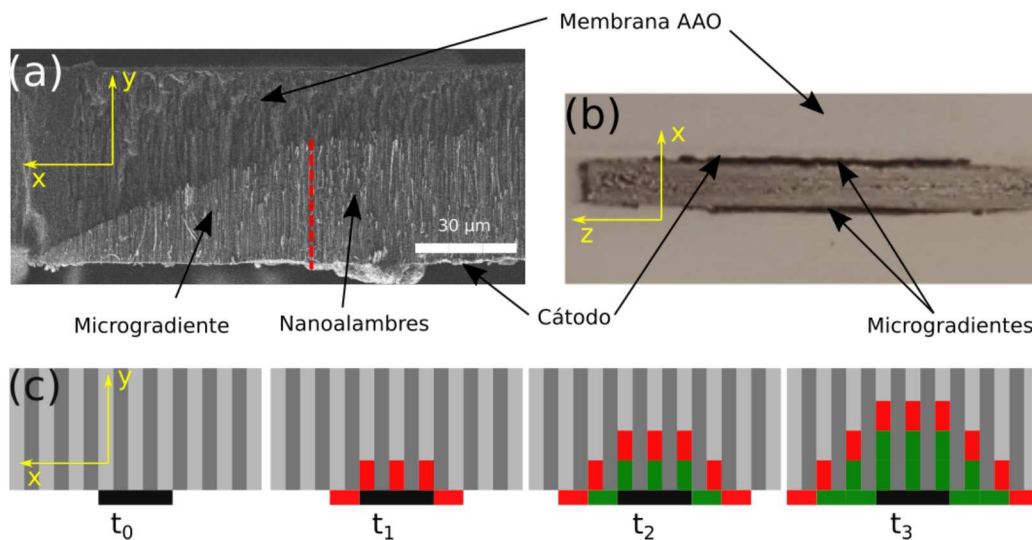


Figura 4-1: (a) Micrografía SEM de un perfil de micro-gradiente de altura en arreglo de nanoalambres depositado dentro de los poros de una membrana de AAO. (b) Vista inferior de la membrana de AAO con el cátodo de InGa y los perfiles de micro-gradiente. (c) Esquema del mecanismo de formación de los perfiles de micro-gradiente dentro de una membrana nanoporosa de AAO.

membrana de AAO, la línea de color plateado tiene un ancho específico y presenta dos bordes negros a partir de los cuales el cátodo se ha extendido lateralmente. Estos bordes se extienden únicamente en el área en el que la membrana con el electrodo EGaIn estuvieron en contacto con el electrolito, cuyo área estuvo limitada por el caucho. Es evidente el crecimiento lateral del cátodo, mostrado por las líneas de color negro a sus costados. En base a lo mostrado en las Figuras 4-1 (a) y (b), se plantea un ejemplo a base de bloques del mecanismo de formación de los perfiles de micro-gradiente, mostrado en el diagrama esquemático de la sección transversal de una membrana de AAO en las distintas fases de crecimiento (ver Figura 4-1 (c)). Inicialmente en el tiempo t_0 únicamente se tiene la línea de eGaIn sobre la cara inferior de la membrana de AAO. Posteriormente, en el tiempo t_1 tiene lugar la nucleación inicial de los nanoalambres sobre el cátodo original de eGaIn, junto con un pequeño crecimiento lateral formado del mismo material que el de los nanoalambres. En los tiempos t_2 y t_3 se muestran dos etapas subsecuentes en donde las secciones en rojo de la etapa previa se incorporan al crecimiento bi-direccional (en verde), mientras que el crecimiento adicional (en rojo) en cada etapa incrementa el crecimiento

bi-direccional alcanzado.

Por otra parte, una de las hipótesis más importante de este trabajo es que la formación del perfil de micro-gradiente es resultado de un crecimiento bi-direccional a través de la extensión del cátodo de eGaIn que permite la nucleación de los nanoalambres. Esto es, el efecto de llenado de poros para el crecimiento de los nanoalambres también tiene lugar en los poros adyacentes a aquellos cubiertos por el eGaIn. Ya que los poros que no están cubiertos por el eutéctico proporcionan un medio por el cual los iones en el electrolito pueden fluir, estos pueden llegar a todos los espacios dentro de la cámara donde se está llevando a cabo la electrodeposición, incluso aquellos espacios de la otra cara de la membrana. La hipótesis planteada puede verificarse si se coloca una capa de resina epoxy sobre la cara superior y expuesta directamente al electrolito, tal que impida el flujo de iones a través de los poros subyacentes, tal como se observa en el diagrama esquemático de la sección transversal de una membrana de AAO mostrada en la Figura 4-2 (a). En esta figura se observa que, aunque el cátodo de eGaIn usado para el crecimiento de los nanoalambres se coloca en toda la extensión de la cara inferior de la membrana de AAO, sólo una parte de la cara superior se cubre con la resina epóxica. Por lo tanto, se espera que el crecimiento tenga lugar únicamente dentro de los poros que no han sido cubiertos por la resina y entonces no habrá formación de una estructura con geometría de perfil de micro-gradiente (ver Figura 4-2 (a)).

Efectivamente, a pesar de que en este caso el cátodo existe en toda la extensión de la cara inferior de la membrana de AAO, no es posible generar un perfil de micro-gradiente debido a que no hay un flujo iónico a través de los poros cubiertos por la resina. La micrografía de microscopía óptica mostrada en la Figura 4-2 (b) confirma la situación esperada, mostrada en el diagrama esquemático. Como consecuencia, los perfiles de micro-gradiente se generan debido al flujo iónico que llega directamente al borde del cátodo de eGaIn, produciendo un crecimiento lateral y por tanto extendiendo el cátodo por debajo de nuevos poros adyacentes en los que la nucleación ha tenido lugar previamente. Con este ejemplo se recalca la importancia del flujo a través de los poros para la formación de los perfiles de micro-gradientes, y confirma la presencia de electrolito en la cara inferior de la membrana que permite el mecanismo mencionado. Si

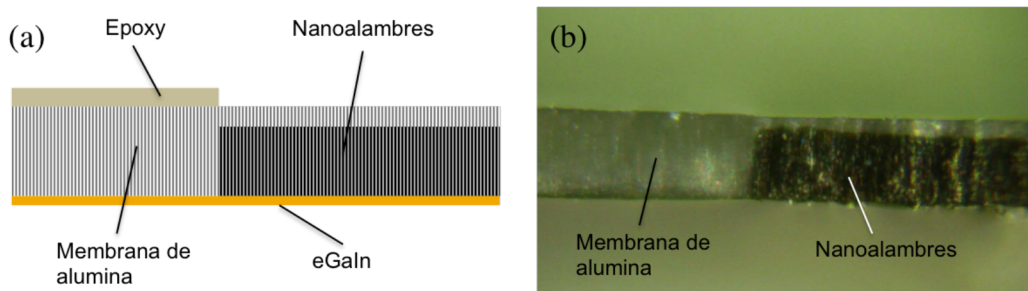


Figura 4-2: (a) Diagrama esquemático de la sección transversal de una membrana de AAO con una capa de resina epóxica sobre su cara superior y un cátodo de eGaIn sobre toda la extensión de su cara inferior. (b) Depósito de un arreglo de nanoalambres de níquel en una membrana de AAO sobre la que se ha cubierto una parte con resina epoxy para impedir el flujo de iones dentro de los poros.

consideramos que los crecimientos dentro de poro y lateral en la parte inferior de la membrana ocurren a velocidades distintas, entonces se abre el camino a la posibilidad de controlar la geometría de los perfiles de micro-gradientes de altura y delimitar el crecimiento de los nanoalambres a zonas específicas en la membrana porosa.

Por otra parte, con la finalidad de identificar los potenciales de reducción adecuados, se ha llevado a cabo una serie de mediciones de voltametría cíclica o ciclo voltametría para cada uno de los cuatro electrolitos de la Tabla 3-1. Para realizarlas, primero se han depositado nanoalambres con una longitud de $14 \mu\text{m}$ dentro de distintas membranas de AAO, hechos del mismo material que el de los electrolitos bajo prueba. Teniendo este depósito inicial se ha procedido a determinar el potencial de equilibrio E_{eq} (ver tabla 3-1 para estos valores), el cual ha sido el punto de partida para las mediciones de ciclo voltametría. Estas mediciones se han llevado a cabo a una velocidad de barrido de 20 mV/s entre un rango de voltajes de -1.5 y 0.23 V , obteniendo los resultados que se observan en la Figura 4-3.

En el recuadro de esta figura se muestra un acercamiento a las curvas entre los voltajes aplicados de -0.9 V y -1.5 V , los cuales son los potenciales utilizados durante nuestro trabajo y que han sido útiles para realizar la reducción de los iones en el electrodo. Comparando las curvas de corriente eléctrica para los electrolitos cobalto 0.5 M y níquel 0.5 M , así como las curvas para cobalto 1 M y níquel 1 M se puede observar que en ambos casos, a la misma concentración,

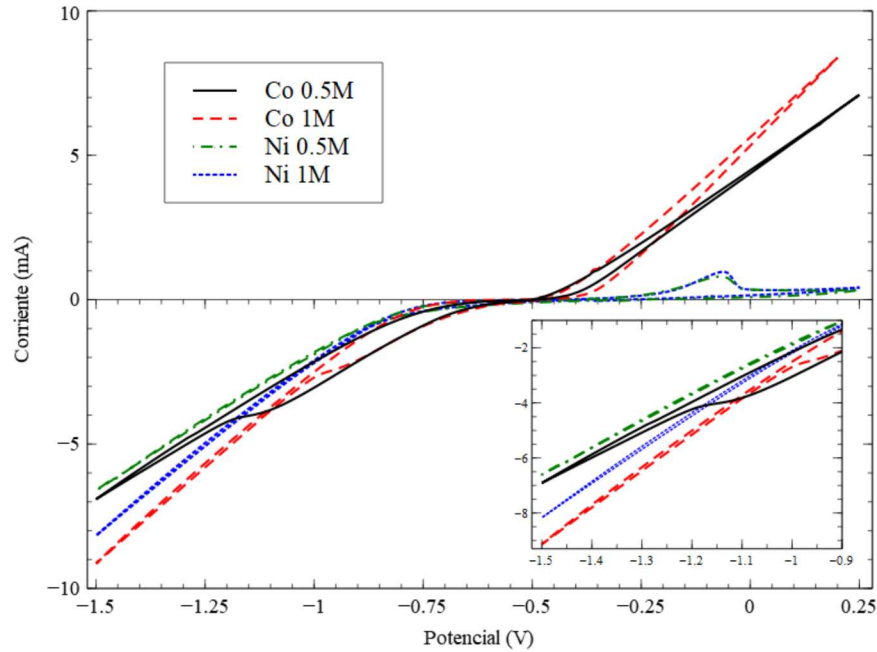


Figura 4-3: Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas usando los electrolitos de cobalto 1 M y 0.5 M y níquel 1 M y 0.5 M a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Las curvas han sido obtenidas al depositar previamente arreglos de nanoalambres en membranas de AAO con poros de 200 nm. El recuadro muestra un acercamiento a la zona de barrido entre -1.5 y 0.9 V.

el valor absoluto de la corriente es mayor para los electrolitos a base de cobalto. Así, el efecto del material influye en la velocidad de deposición y crecimiento de los nanoalambres. Al comparar la corriente obtenida al utilizar cobalto a concentraciones 0.5 M y 1 M obtenemos una corriente mayor para mayores concentraciones, lo mismo se observa al comparar las corrientes para níquel 0.5 M y 1 M. Los resultados obtenidos evidencian que tanto el material como la concentración iónica en solución tienen un efecto importante en la velocidad de deposición de los nanoalambres. Particularmente para un potencial y concentración iónica fijos, la velocidad de deposición de los nanoalambres es aproximadamente constante, lo cual ha sido constatado mediante la variación observada en la figura 4-4 donde se observa que esta cantidad es aproximadamente lineal con el tiempo. Este comportamiento se ha reportado previamente para arreglos de nanoalambres con diámetros de 200 nm y hechos de otros materiales [54].

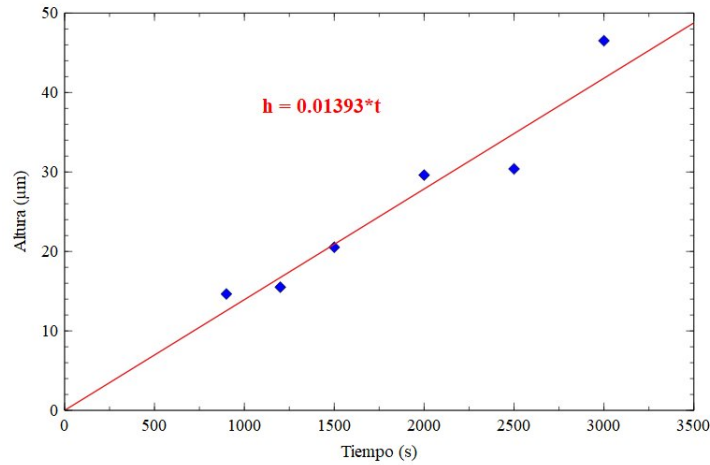


Figura 4-4: Variación de la altura de los nanoalambres en función del tiempo obtenida a partir de arreglos de nanoalambres de cobalto 1 M crecidos a -1 V y a distintos tiempos de deposición.

4.1. Crecimiento de perfiles de micro-gradiente a potencial constante

Durante la fabricación de los perfiles de micro-gradiente por electrodeposición que se mencionó en la sección 3.1, se obtuvieron micro-gradientes con diferentes ángulos y longitudes de nanoalambres para las distintas series de muestras fabricadas con cada uno de los electrolitos de la Tabla 3-1. Para la medición del ángulo de los perfiles de micro-gradiente se ha definido una metodología única para todos ellos, que consiste en identificar el punto desde el cual comienza la medición del crecimiento vertical y horizontal. Como se muestra en la Figura 4-5, para este fin se trazan dos líneas tangentes (líneas rojas) sobre las superficies creadas por los nanoalambres: una en la superficie horizontal creada por los nanoalambres crecidos sobre el electrodo de eGaIn y la otra sobre la superficie formada por los nanolambres que componen el perfil de micro-gradiente. El punto de cruce de estas dos líneas define el punto en el cual comienza el perfil de micro-gradiente de altura por lo que este mismo fija el punto para medir su crecimiento horizontal a partir del cátodo (x_{\max}) y el crecimiento vertical de los nanoalambres (y_{\max}).

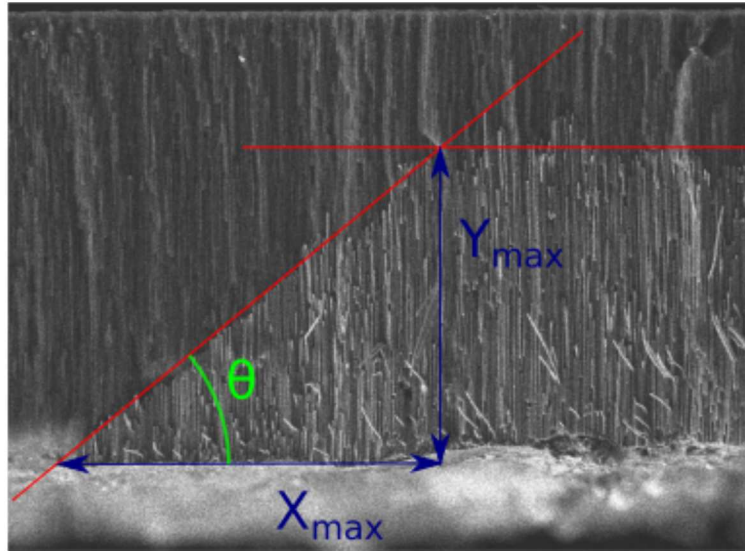


Figura 4-5: Micrografía SEM de un perfil de micro-gradiente mostrando la convención usada para determinar su ángulo inicial.

Teniendo estas mediciones se utiliza la siguiente ecuación para calcular el ángulo θ

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{y_{\max}}{x_{\max}} \right). \quad (4.1.1)$$

Con cada uno de los electrolitos se fabricaron perfiles de micro-gradiente en los cuales, bajo condiciones específicas, se permitió la deposición de las especies iónicas, de manera que el depósito resultante no llenara por completo los poros de la membrana, sino hasta aproximadamente un 75 % de ésta, permitiendo obtener una longitud máxima y_{\max} de crecimiento dentro de los poros. La modificación más importante observada ha sido el cambio en el ángulo del perfil de micro-gradiente resultante a medida que se aplica un potencial de reducción distinto. En la Figura 4-6 (a) se muestran tres imágenes de perfiles de micro-gradiente fabricados usando un electrolito de níquel 0.5 M a tres potenciales distintos, a saber, -0.9 V, -1.2 V y -1.4 V. Los tres perfiles de micro-gradiente presentan ángulos distintos y son tales que disminuyen linealmente con el aumento del potencial aplicado, como se observa en la Figura 4-6 (b). Los ángulos y sus errores obtenidos para la serie de muestras depositadas usando el mismo electrolito, pero a distintos valores de potencial, que se muestran en esta figura se muestran la Tabla A-1 del

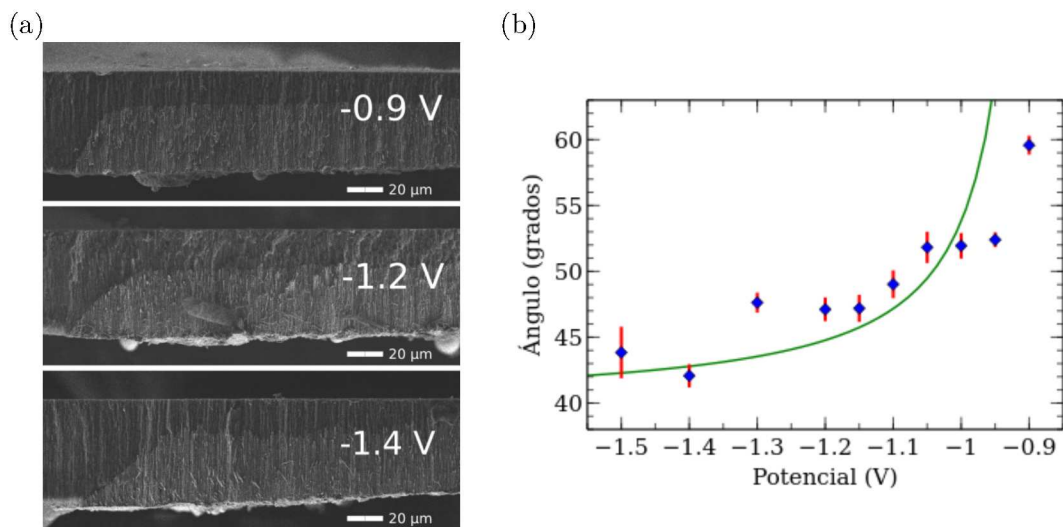


Figura 4-6: (a) Imágenes SEM de la sección transversal en las muestras de níquel 0.5 M para los voltajes de -0.9 V, -1.2 V y -1.4 V y (b) variación del ángulo de perfil de micro-gradiente contra el potencial de reducción para las muestras de (a). Los valores de los ángulos y sus errores se muestran en el anexo A.

Anexo A.

4.1.1. Efecto del material y la concentración molar

Al utilizar un electrolito para realizar distintas muestras a distintos potenciales de reducción se obtiene un cambio lineal en la relación del potencial aplicado contra el ángulo obtenido. Como observamos previamente en la Figura 4-3 hay un efecto en la velocidad de deposición de los iones metálicos en los poros observado como una mayor corriente (negativa) que se traduce como una mayor cantidad de iones metálicos depositados por unidad de tiempo, es decir, una mayor velocidad de crecimiento de los nanoalambres. Con la intención de ahondar en este efecto se realizaron distintos depósitos utilizando los mismos potenciales y materiales durante la electrodeposición, pero variando la concentración del electrolito. En la Figura 4-7 (a) se muestran perfiles de micro-gradiente fabricados con el electrolito de cobalto 0.5 M a potenciales de -0.9 V y -1.2 V. En contraste, en la Figura 4-7 (b) se muestran perfiles de micro-gradiente fabricados con electrolito de cobalto 1 M a los mismos potenciales. De la comparación de ambas figuras se observa que además del efecto del cambio del potencial sobre la forma del perfil

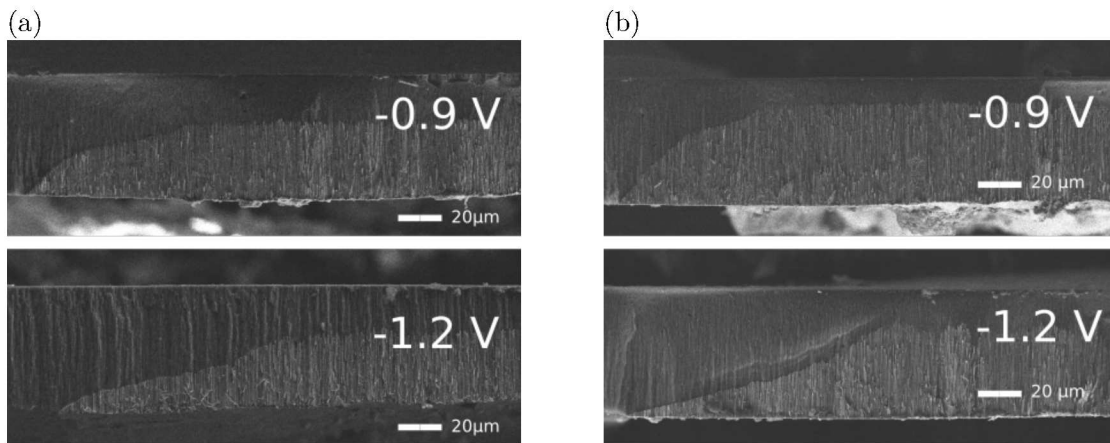


Figura 4-7: Imágenes obtenidas con SEM de la sección transversal de micro-gradientes fabricados utilizando electrolitos de (a) cobalto 0.5 M y (b) cobalto 1 M a voltajes aplicados durante la electrodeposición de -0.9 V y -1.2 V.

de micro-gradiente, la concentración molar del electrolito también influye drásticamente en su morfología. Una primer característica importante es el hecho de que al tener una concentración menor al utilizar cobalto, obtenemos ángulos menores, es decir, se obtienen perfiles de micro-gradiente más extendidos a lo largo de la dirección horizontal para muestras que han sido crecidas a aproximadamente una misma altura máxima. Como segunda característica, tenemos que los tiempos requeridos para lograr la misma altura no es la misma. Para observar los valores exactos de los ángulos obtenidos para las diferentes muestras realizadas con estos electrolitos ver las Tablas A-3 y A-4 del Anexo A.

Otra característica importante que resulta de la comparación de las series de muestras fabricadas con electrolitos de distintos materiales a una concentración molar específica, como se observa en las Figuras 4-8 (a) y (b). En ambas figuras se muestra la comparación entre los ángulos obtenidos para perfiles de micro-gradiente fabricados a partir de electrolitos de níquel (círculos verdes) y de cobalto (cuadros rojos), en donde se observa una diferencia importante entre los valores para cada material. Los perfiles de micro-gradiente de níquel presentan ángulos mucho mayores que los de cobalto independientemente de la concentración molar del electrolito utilizado. Las líneas rectas en estas figuras corresponden a ajustes lineales a los datos de cada

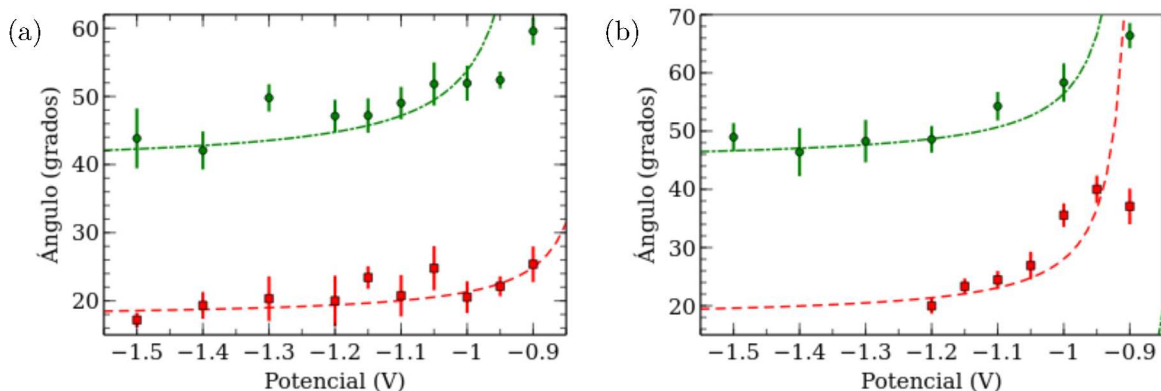


Figura 4-8: (a) Comparación de los ángulos obtenidos utilizando níquel y cobalto a una concentración de 0.5 M (b) comparación de los ángulos obtenidos al utilizar electrolitos de cobalto y níquel a una concentración de 1 M. Para conocer los datos específicos para cada serie ver anexo A.

una de las series de muestras. Además, de la comparación las tendencias lineales para series de muestras del mismo material pero fabricadas a partir de electrolitos con distintas concentraciones molares es el cambio en su pendiente, principalmente para las muestras de cobalto. En este caso claramente se observa un ángulo mayor al aumentar la concentración molar del electrolito. No obstante en el caso de los perfiles de micro-gradiente no se observa un cambio significativo en la pendiente de sus ajustes lineales correspondientes. Dado que las muestras se fabricaron con diferentes electrolitos y cada una de éstas presenta una velocidad de deposición diferente, los tiempos que requirieron para alcanzar la misma altura de los nanoalabres también son diferentes. Para el caso del cobalto en comparación con el níquel, las velocidades de crecimiento a distintos potenciales son mayores, por lo que el tiempo requerido para depositar la misma cantidad de material es menor. En la Figura 4-9 se muestran las velocidades de crecimiento dentro de los nanoporos v_y (círculos rojos) y la velocidad de crecimiento lateral v_x (cuadros verdes) al utilizar electrolitos (a) de níquel 0.5 M, (b) de cobalto 0.5 M, (c) de níquel 1M y (d) de cobalto 1 M. Estas velocidades se calcularon dividiendo la longitud de cada crecimiento entre el tiempo de deposición. Estas velocidades dentro de poro y lateral resultaron no ser iguales, no obstante en la mayoría de los casos ambas presentan una variación lineal con el tiempo. Esto da como resultado que el ángulo de cada gradiente sea diferente para potenciales distintos. Este

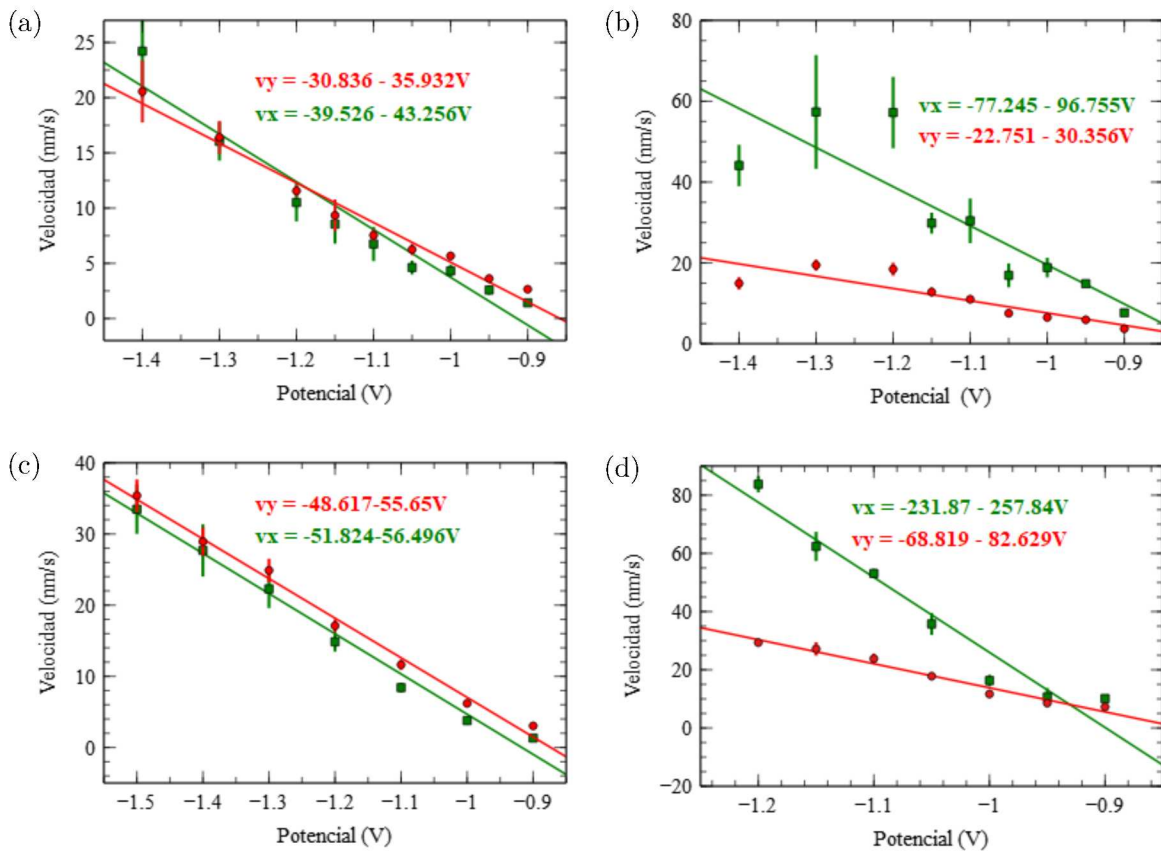


Figura 4-9: Velocidades de crecimiento en poro (v_y) y lateral a la membrana (v_x) determinadas al utilizar electrolitos de (a) níquel 0.5 M, (b) cobalto 0.5 M, (c) níquel 1 M y (d) cobalto 1 M. Los valores y errores estadísticos de estas gráficas se muestran en las Tablas B-1, B-2, B-3 y B-4 del Anexo B

cambio de ángulo es el resultado de la diferencia entre las velocidades dentro de poro como lateral para los distintos potenciales. Dado que las membranas son hidrofílicas existe un potencial electrostático dado directamente por la Ley de Coulomb que inversamente proporcional con la distancia entre los iones metálicos y la pared de los poros [55]. Este efecto se puede entender en términos de la longitud de Debye, dado que caracteriza la escala de longitud de interacciones iónicas en solución. Además, esta longitud se encuentra en el rango de 1 nm hasta 50 nm y se ha demostrado que afecta el movimiento iónico dentro de poros de hasta 200 nm [56]. Este apantallamiento electrónico tiene una mayor influencia en poros de menor diámetro ya que se presentan efectos electrocinéticos en el transporte molecular o iónico dentro de los poros [57].

4.1.2. Modelo predictivo de la geometría del gradiente

Como se ha observado comportamientos lineales principalmente para el caso del níquel en las velocidades de crecimiento en poro y lateral, se puede entonces utilizar los ajustes para predecir la variación del ángulo y la geometría del perfil de micro-gradiente en función del potencial de reducción para cada material y concentración del electrolito. De los ajustes lineales a los datos de las velocidades de crecimiento en poro v_y y lateral a la membrana v_x mostradas en la Figura 4-9 podemos definir las como

$$\begin{aligned}v_y &= m_y E + b_y, \\v_x &= m_x E + b_x,\end{aligned}\tag{4.1.2}$$

donde m_i y b_i es la pendiente y la ordenada al origen para cada ajuste lineal con $i = x, y$. Multiplicando las Ecuaciones (4.1.2) por el tiempo t a un nivel de crecimiento arbitrario, se obtiene las longitudes de los crecimientos dentro de poro y y lateral x

$$\begin{aligned}y &= (m_y E + b_y)t, \\x &= (m_x E + b_x)t.\end{aligned}\tag{4.1.3}$$

Combinando ambas ecuaciones se obtiene el crecimiento en poro como función del crecimiento lateral y por consiguiente la geometría del perfil de micro-gradiente incluyendo su ángulo. Además, ya que conocemos el crecimiento máximo de los nanoalambres podemos incluirlo en la ecuación mediante un simple desplazamiento horizontal de coordenadas x por $x + x_m$, con x_m siendo el ancho máximo del perfil de microgradiente. De esta manera obtenemos

$$y = \left(\frac{m_y E + b_y}{m_x E + b_x} \right) x + y_{\max},\tag{4.1.4}$$

donde $y_{\max} = (m_y E + b_y)t_{\max}$ y t_{\max} son la longitud y tiempo de deposición máximo de los nanoalambres. La Ecuación (4.1.4) permite determinar la forma y el ángulo de perfiles de micro-gradiente lineales, a partir del conocimiento de las constantes m_i y b_i , con $i = x, y$, el potencial aplicado y de la longitud o el tiempo máximos de reducción. En la Figura 4-10 se muestra una micrografía SEM de un perfil de micro-gradiente fabricado utilizando el electrolito

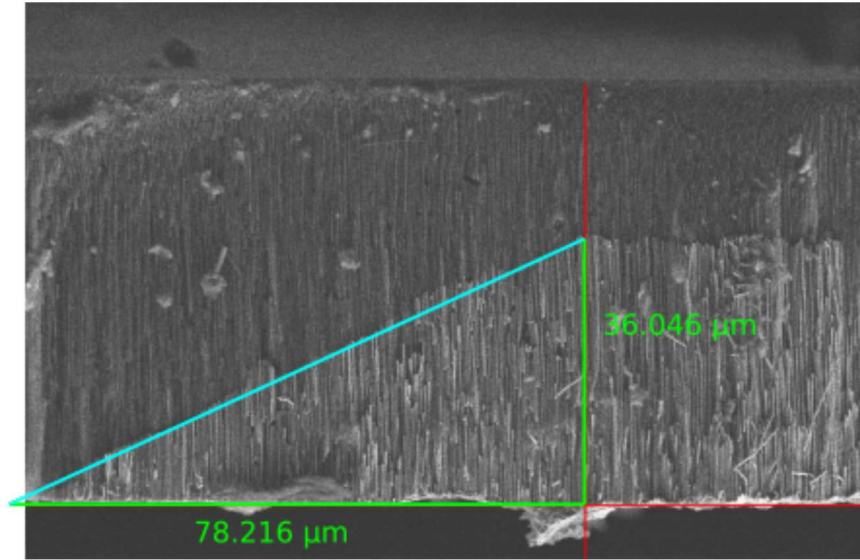


Figura 4-10: Micrografía SEM de un perfil de micro-gradiente fabricado utilizando el electrolito de cobalto 1 M. La imagen muestra una simulación de la forma del perfil de micro-gradiente bajo las mismas condiciones.

de cobalto a concentración 1 M, a un voltaje de 1.05 V y en un tiempo de 2050 s. Sobrepuesto a la imagen SEM se muestra una simulación de la forma del perfil de micro-gradiente utilizando la ecuación 4.1.4 (ver línea color azul cielo), de lo cual observamos que existe un buen acuerdo entre la Ecuación (4.1.4) y la forma real del perfil de micro-gradientes lineales. Por lo tanto, esta ecuación es útil para predecir la forma de perfiles con comportamiento lineal a distintos potenciales.

4.2. Perfiles de micro-gradientes depositados a potencial variable

Los resultados obtenidos permiten obtener ángulos definidos para voltajes aplicados específicos dependiendo el material utilizado a depositar y de la concentración en el electrolito. Aprovechando el conocimiento de su comportamiento en el tiempo, es decir, la velocidad de crecimiento para cada electrolito podemos utilizar estos resultados para obtener un perfil de micro-gradiente combinando varios potenciales de reducción. Como cada potencial resulta en

una velocidad de crecimiento específica, una variación consecutiva del potencial en el tiempo permite obtener un perfil de micro-gradiente complejo que se espera sea no lineal. Para el caso del níquel, la variación conocida de las velocidades de crecimiento para los distintos electrolitos es lineal con el potencial, es decir, la forma de los perfiles para esas velocidades se pueden obtener a partir de la Ecuación 4.1.2. Sin embargo, esta ecuación funciona para potenciales constantes en el tiempo, de manera que no es útil para el caso de los perfiles de micro-gradiente discutidos en esta sección. Consideremos por lo tanto una ecuación que permita variar el potencial E en el tiempo de una forma funcional de potencias, entre un intervalo de tiempo $0 \leq t \leq t_f$. De esta manera se tiene entonces

$$E = \Delta E \left(\frac{t}{t_f} \right)^p + E_i, \quad (4.2.1)$$

donde t_f es el tiempo final del crecimiento, $\Delta E = E_f - E_i$ es la diferencia entre el potencial final E_f y el potencial inicial E_i y $p \geq 1$ es un exponente constante. Nótese que la Ecuación (4.2.1) es función de t únicamente. Combinando las Ecuaciones (4.2.1) y (4.1.2) para v_y se obtiene la velocidad de crecimiento en poro como función del tiempo con una variación tipo exponencial. Al integrar $v_y(t)$ con respecto a t da como resultado la longitud de los nanoalambres, esto es

$$h = \left(\frac{m_y \Delta E}{t_f^p} \right) t^{p+1} - (m_y E_i + b_y)t. \quad (4.2.2)$$

Para controlar el crecimiento de los nanoalambres y evitar su desbordamiento fuera de la membrana, se han llevado a cabo simulaciones de la variación de la longitud de los nanoalambres dentro del poro, sin tener en cuenta el crecimiento horizontal. Se ha utilizado el software Matlab para poder observar los cambios en la longitud de los nanoalambres en el tiempo para valores diferentes de p . En la Figura 4-11 se muestran la variación de la longitud de los nanoalambres en el tiempo para barridos de E de (a) -0.9 V a -1.4 V, es decir, con $|V_i| < |V_f|$ y para barridos de (b) -1.4 a -0.9 , o de $|V_i| > |V_f|$. Para esto se ha considerado la utilización del electrolito de níquel 0.5 M. De las Figuras 4-11 (a) y (b) se puede observar que existe respectivamente una aceleración y una desaceleración en el crecimiento de los nanoalambres con respecto al tiempo. El tiempo requerido para que los nanoalambres alcancen la misma longitud es diferente en los dos

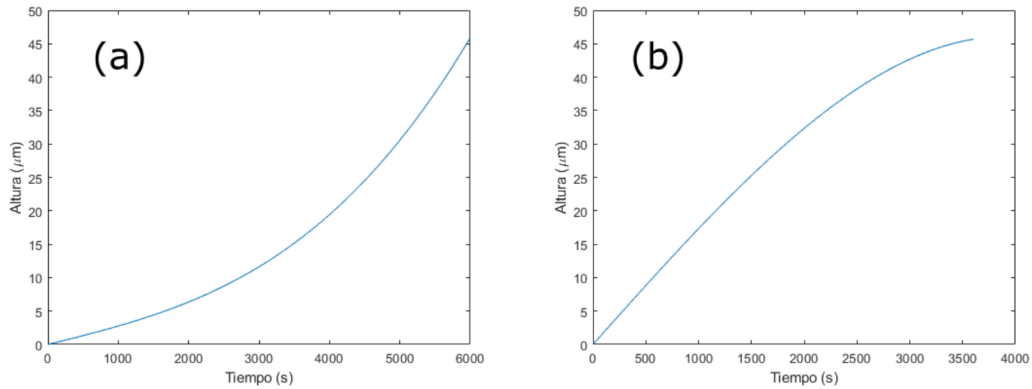


Figura 4-11: Variación de la altura de nanoalambres en función del tiempo utilizando el electrolito de níquel 0.5 molar para $p = 2$ y un barrido de potencial (a) de -0.9 a -1.4 V y (b) de -1.4 a -0.9 V.

casos, ya que para el caso $|V_i| > |V_f|$ el tiempo invertido en la aplicación de potenciales de menor magnitud es mayor y menor tiempo para potenciales para los que la velocidad de crecimiento es mayor. Utilizando la Ecuación 4.2.2 con diferentes valores de p permite comparar el efecto de este parámetro para un intervalo de potenciales definido. Para estos experimentos se han utilizado electrolitos de níquel y de cobalto a una concentración de 0.5 M por haber mostrado un comportamiento más constante y con un menor error para los puntos en las gráficas de ángulo contra potencial y de velocidad contra potencial. En la Figura 4-12 se muestran cuatro micrográficas SEM de las muestras fabricadas con el electrolito de níquel 0.5 M y variando el potencial de reducción de acuerdo con la Ecuación (4.2.1), con $p = 2$ y $p = 4$ y $|\Delta E| = 0.5$ V. Los perfiles de micro-gradiente de las Figuras 4-12 (a) y (c) presentan una forma concava debido a que se ha aplicado un potencial inicial pequeño $E_i = -0.9$ V, de manera que en estos casos se tiene una aceleración del potencial en el tiempo y por consiguiente una aceleración del crecimiento de los nanoalambres. En las Figuras 4-12 (b) y (d) se muestran los perfiles de micro-gradiente para los cuales $E_i = -1.4$ V. En este caso los perfiles de micro-gradiente tienen una forma convexa dado que existe una desaceleración tanto del potencial como del crecimiento de los nanoalambres en el tiempo, por lo que ocurre un comportamiento opuesto con respecto a lo observado en las Figuras 4-12 (a) y (c).

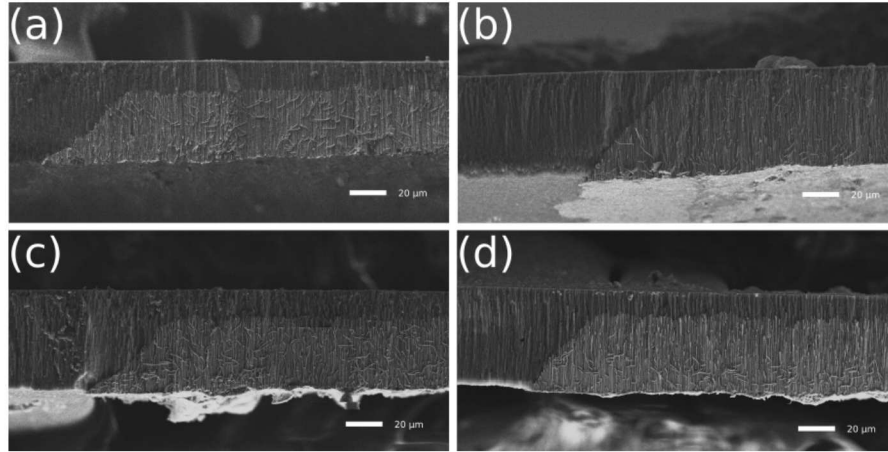


Figura 4-12: Micrografías SEM de perfiles de micro-gradiente fabricados usando el electrolito de níquel 0.5 M mediante la variación del potencial en el tiempo de acuerdo con la Ecuación (4.2.1). La variación del potencial se ha llevado a cabo con valores de p y en los intervalos (a) $p = 2$ y de -0.9 V a -1.4 V, (b) $p = 2$ y de -1.4 V a -0.9 V, (c) $p = 4$ y de -0.9 V a -1.4 V, (d) $p = 4$ y de -1.4 V a -0.9 V.

Por otro lado, en la Figura 4-13 se muestran las micrografías SEM de perfiles de micro-gradiente de Co fabricados con el electrolito de cobalto 0.5 M, utilizando la Ecuación (4.2.1) para la variación del potencial aplicado en el tiempo. De manera similar que para las muestras de níquel, las 4-13 (a) y (c) muestran los perfiles de micro-gradiente de Co fabricados con un valor de $p = 2$ y $p = 4$ y $E_i = -0.9$ V y $E_f = -1.4$ V, por lo que se tiene una aceleración del crecimiento en el tiempo. A diferencia del comportamiento observado para las muestras de níquel, la razón de crecimiento lateral con respecto al crecimiento en poro es mucho mayor y más diferenciada, dando como resultando perfiles de micro-gradiente más extendidos en la dirección lateral. Es por esta razón que las formas concavas presentadas en los perfiles de micro-gradiente de níquel no se observan en este caso. Vemos también que en las Figuras 4-13 (c) y (d) de las muestras donde se ha aplicado los potenciales $E_i = -1.4$ V y $E_f = -0.9$ V, se obtienen gradientes aún más extendidos. En este caso, el crecimiento lateral importante se atribuye al rápido crecimiento inicial en la dirección lateral provocado por el potencial inicial mayor, favoreciendo la expansión del cátodo para el crecimiento de más nanoalambres. Se observa también una pequeña porción convexa en el extremo del perfil de micro-gradiente debido a que

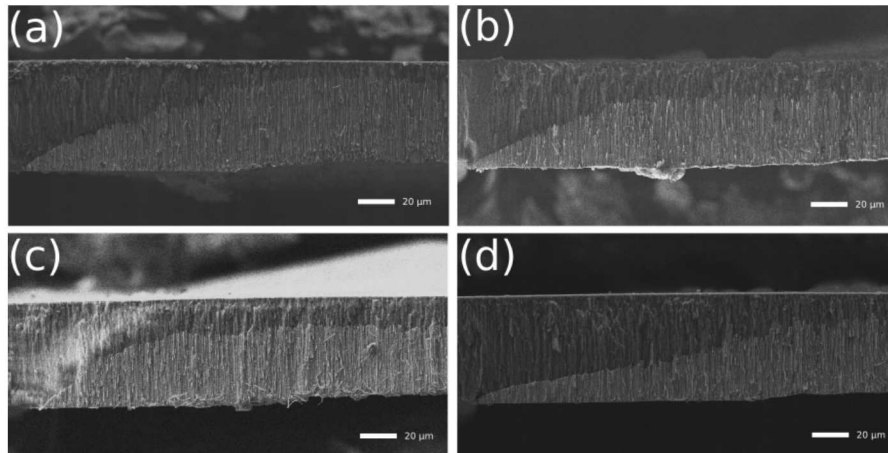


Figura 4-13: Micrografías SEM de perfiles de micro-gradiente fabricados usando el electrolito de cobalto 0.5 M mediante la variación del potencial en el tiempo de acuerdo con la Ecuación (4.2.1). La variación del potencial se ha llevado a cabo con valores de p y en los intervalos (a) $p = 2$ y de -0.9 V a -1.4 V, (b) $p = 2$ y de -1.4 V a -0.9 V, (c) $p = 4$ y de -0.9 V a -1.4 V, (d) $p = 4$ y de -1.4 V a -0.9 V.

la relación de la velocidad en dirección lateral sobre la velocidad en poro disminuye pero se sigue presentando aún una velocidad mayor en la dirección lateral que en el poro incluso para estos potenciales de menor magnitud.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

Para el presente trabajo se ha propuesto una metodología sencilla en su aplicación y reproducción para la fabricación y control estructural de nanoestructuras 3-D. Además, se ha contribuido para mejorar el entendimiento del mecanismo de crecimiento de los perfiles de micro-gradientes y se ha propuesto una metodología para su fabricación de manera reproducible. Por medio del uso de la técnica de electrodeposición y el uso de una forma definida para el electrodo de trabajo (cuatro líneas) es que se ha llevado a cabo este estudio. De esta forma, no se han implicado otras técnicas, facilitando así esta metodología y resaltando la viabilidad económica y un menor impacto ambiental al reducir la cantidad de equipo, el tamaño y la energía necesaria para llevar a cabo la fabricación de estos arreglos de nanoalambres.

La principal contribución en este trabajo es el estudio de la aplicación de la técnica de electrodeposición en conjunto con una forma definida para el electrodo de trabajo para el crecimiento de arreglos de nanoalambres con perfiles de micro-gradiente dentro de membranas nanoporosas de AAO, así como el control de su morfología mediante el ajuste de variables como el potencial aplicado, la concentración molar del electrolito y el tipo de material.

Se ha logrado demostrar que el cambio en el ángulo de los perfiles de micro-gradiente está relacionado con el valor del potencial aplicado durante la electrodeposición, la concentración en

el electrolito y el material utilizado para depositar. Se ha demostrado además que la velocidad de crecimiento dentro de poros de 200 nm de diámetro y la velocidad de crecimiento lateral, aumentando el área del electrodo de trabajo, siguen un comportamiento lineal principalmente para el caso del Níquel.

Se ha propuesto un modelo matemático simple para predecir la geometría del perfil de micro-gradiente, mediante el uso de las velocidades de crecimiento propias para cada electrolito y ajustando los potenciales de interés. Se han logrado obtener perfiles de micro-gradiente con una morfología no lineal inducida al variar el potencial aplicado en función del tiempo de forma exponencial. Esta variación funcional se ha utilizado para determinar la longitud máxima de los nanoalambres y por consiguiente el tiempo requerido para su crecimiento.

5.2. Perspectivas

Las muestras fabricadas presentan una variación en los resultados como se esperaba, por lo tanto una perspectiva de trabajo a futuro se tiene para la fabricación de una mayor cantidad de muestras que nos permitan obtener con mayor precisión una mejor calibración para los ángulos y velocidades de crecimiento de acuerdo al voltaje para cada uno de los electrolitos utilizados. Ya que se tiene una gran cantidad de variables que pueden afectar los resultados en este trabajo y que tienen posibilidades de ser aprovechadas, se propone como trabajo a futuro la exploración y explotación de variables tales como el pH en solución y el uso de membranas fabricadas con diferentes materiales, grosores y diámetro de los poros. Cabe mencionar que el desarrollo de estas estructuras abre la puerta para su aplicación en dispositivos no-recíprocos para la absorción de señales hiperfrecuencias, tales como desfasadores diferenciales y aisladores microondas, así como en aplicaciones que aprovechen el magnetismo en 3-D. Además, se contempla la posibilidad de la aplicación de los arreglos de nanoalambres con perfiles de micro-gradiente en tecnologías de micro-electrónica moldeable, biomédicas, catálisis y de almacenamiento de energía como en supercapacitores con control estructural en tres dimensiones.

Bibliografía

- [1] C Guozhong. *Nanostructures And Nanomaterials: Synthesis, Properties And Applications*. World Scientific Publishing Company, 2004.
- [2] Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax, and Catherine Higgitt. The lycurgus cup — a roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4):270–277, Dec 2007.
- [3] C P Poole and F J Owens. *Introducción a la Nanotecnología*. Editorial Reverté, 2007.
- [4] Wei Wang, Miao Tian, Aziz Abdulagatov, Steven M. George, Yung-Cheng Lee, and Ronggui Yang. Three-dimensional ni/tio₂ nanowire network for high areal capacity lithium ion microbattery applications. *Nano Letters*, 12(2):655–660, 02 2012.
- [5] Chengzhen Wei, Huan Pang, Bo Zhang, Qingyi Lu, Shuang Liang, and Feng Gao. Two-dimensional β -mno₂ nanowire network with enhanced electrochemical capacitance. *Scientific Reports*, 3:2193 EP –, 07 2013.
- [6] Alexandru Vlad, Vlad-Andrei Antohe, Juan Manuel Martinez-Huerta, Etienne Ferain, Jean-François Gohy, and Luc Piraux. Three-dimensional interconnected nicore-nioshell nanowire networks for lithium microbattery architectures. *J. Mater. Chem. A*, 4:1603–1607, 2016.
- [7] Markus Rauber, Ina Alber, Sven Müller, Reinhard Neumann, Oliver Picht, Christina Roth, Alexander Schökel, Maria Eugenia Toimil-Molares, and Wolfgang Ensinger. Highly-ordered supportless three-dimensional nanowire networks with tunable complexity and interwire connectivity for device integration. *Nano Letters*, 11(6):2304–2310, 06 2011.

- [8] Luc Piraux, Vlad-Andrei Antohe, Etienne Ferain, and Driss Lahem. Self-supported three-dimensionally interconnected polypyrrole nanotubes and nanowires for highly sensitive chemiresistive gas sensing. *RSC Adv.*, 6:21808–21813, 2016.
- [9] Oh Seok Kwon, Seon Joo Park, Hyeonseok Yoon, and Jyongsik Jang. Highly sensitive and selective chemiresistive sensors based on multidimensional polypyrrole nanotubes. *Chem. Commun.*, 48:10526–10528, 2012.
- [10] Ingo Paulowicz, Viktor Hrkac, Sören Kaps, Vasiliu Cretu, Oleg Lupan, Tudor Braniste, Viola Duppel, Ion Tiginyanu, Lorenz Kienle, Rainer Adelung, and Yogendra Kumar Mishra. Three-dimensional snO₂ nanowire networks for multifunctional applications: From high-temperature stretchable ceramics to ultrasensitive sensors. *Advanced Electronic Materials*, 1(8):1500081, 2015.
- [11] Edward J. W. Crossland, Marleen Kamperman, Mihaela Nedelcu, Caterina Ducati, Ulrich Wiesner, Detlef M. Smilgies, Gilman E. S. Toombes, Marc A. Hillmyer, Sabine Ludwigs, Ullrich Steiner, and Henry J. Snaith. A bicontinuous double gyroid hybrid solar cell. *Nano Letters*, 9(8):2807–2812, 08 2009.
- [12] Maik R. J. Scherer and Ullrich Steiner. Efficient electrochromic devices made from 3d nanotubular gyroid networks. *Nano Letters*, 13(7):3005–3010, 07 2013.
- [13] Sakon Rahong, Takao Yasui, Takeshi Yanagida, Kazuki Nagashima, Masaki Kanai, Anop Klamchuen, Gang Meng, Yong He, Fuwei Zhuge, Noritada Kaji, Tomoji Kawai, and Yoshinobu Baba. Ultrafast and wide range analysis of dna molecules using rigid network structure of solid nanowires. *Scientific Reports*, 4:5252 EP –, 06 2014.
- [14] Sakon Rahong, Takao Yasui, Takeshi Yanagida, Kazuki Nagashima, Masaki Kanai, Gang Meng, Yong He, Fuwei Zhuge, Noritada Kaji, Tomoji Kawai, and Yoshinobu Baba. Three-dimensional nanowire structures for ultra-fast separation of dna, protein and rna molecules. *Scientific Reports*, 5:10584 EP –, 06 2015.

- [15] Shuqi Wang, Li-Ping Xu, Hai-Wei Liang, Shu-Hong Yu, Yongqiang Wen, Shutao Wang, and Xueji Zhang. Self-interconnecting pt nanowire network electrode for electrochemical amperometric biosensor. *Nanoscale*, 7:11460–11467, 2015.
- [16] Donghai Wang, Hans Peter Jakobson, Rong Kou, Jing Tang, Robert Z. Fineman, Donghong Yu, and Yunfeng Lu. Metal and semiconductor nanowire network thin films with hierarchical pore structures. *Chemistry of Materials*, 18(18):4231–4237, 09 2006.
- [17] Elsie Araujo, Armando Encinas, Yenni Velázquez-Galván, Juan Manuel Martínez-Huerta, Gaël Hamoir, Etienne Ferain, and Luc Piraux. Artificially modified magnetic anisotropy in interconnected nanowire networks. *Nanoscale*, 7:1485–1490, 2015.
- [18] Miao Tian, Wei Wang, Yujie Wei, and Ronggui Yang. Stable high areal capacity lithium-ion battery anodes based on three-dimensional ni–sn nanowire networks. *Journal of Power Sources*, 211:46 – 51, 2012.
- [19] Jaime Martín, Marisol Martín-González, Jose Francisco Fernández, and Olga Caballero-Calero. Ordered three-dimensional interconnected nanoarchitectures in anodic porous alumina. *Nature Communications*, 5(1):5130, 2014.
- [20] J. de la Torre Medina, J. Spiegel, M. Darques, L. Piraux, and I. Huynen. Differential phase shift in nonreciprocal microstrip lines on magnetic nanowired substrates. *Applied Physics Letters*, 96(7):072508, 2010.
- [21] Catalina E. Carreón-González and Et.al. Electrodeposition growth of nanowire arrays with height gradient profiles for microwave device applications. *Nano Letters*, 11(5):2023–2027, 2011.
- [22] Alexandru Vlad, Mária Mátéfi-Tempfli, Vlad A. Antohe, Sébastien Faniel, Nicolas Reckinger, Benoit Olbrechts, André Crahay, Vincent Bayot, Luc Piraux, Sorin Melinte, and Stefan Mátéfi-Tempfli. Nanowire-decorated microscale metallic electrodes. *Small*, 4(5):557–560, 2008.

- [23] Joel Ojonugwa Omale, Rico Rupp, Pascal Van Velthem, Vivien Van Kerckhoven, Vlad-Andrei Antohe, Alexandru Vlad, and Luc Piraux. Three-dimensional microsupercapacitors based on interdigitated patterns of interconnected nanowire networks. *Energy Storage Materials*, 21:77 – 84, 2019.
- [24] Aimad Saib, Michaël Darques, Luc Piraux, Danielle Vanhoenacker-Janvier, and Isabelle Huynen. Unbiased microwave circulator based on ferromagnetic nanowires arrays of tunable magnetization state. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(16):2759–2763, aug 2005.
- [25] A. Saib, M. Darques, L. Piraux, D. Vanhoenacker-Janvier, and I. Huynen. An unbiased integrated microstrip circulator based on magnetic nanowired substrate. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 53(6):2043–2049, June 2005.
- [26] M Darques, J De la Torre Medina, L Piraux, L Cagnon, and I Huynen. Microwave circulator based on ferromagnetic nanowires in an alumina template. *Nanotechnology*, 21(14):145208, mar 2010.
- [27] L. Carignan, C. Caloz, and D. Ménard. Dual-band integrated self-biased edge-mode isolator based on the double ferromagnetic resonance of a bistable nanowire substrate. In *2010 IEEE MTT-S International Microwave Symposium*, pages 1–1, May 2010.
- [28] Bijoy K. Kuanr, V. Veerakumar, Ryan Marson, Sanjay R. Mishra, R. E. Camley, and Z. Celinski. Nonreciprocal microwave devices based on magnetic nanowires. *Applied Physics Letters*, 94(20):202505, 2009.
- [29] G. Hamoir, J. De La Torre Medina, L. Piraux, and I. Huynen. Self-biased nonreciprocal microstrip phase shifter on magnetic nanowired substrate suitable for gyrator applications. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 60(7):2152–2157, July 2012.
- [30] Sven O. Krabbenborg and Jurriaan Huskens. Electrochemically generated gradients. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(35):9152–9167, 2014.

- [31] Sudong Kim, Hyung Joon Kim, and Noo Li Jeon. Biological applications of microfluidic gradient devices. *Integrative Biology*, 2(11-12):584–603, 2010.
- [32] Lei Wang, Wenming Liu, Yaolei Wang, Jian Chun Wang, Qin Tu, Rui Liu, and Jinyi Wang. Construction of oxygen and chemical concentration gradients in a single microfluidic device for studying tumor cell-drug interactions in a dynamic hypoxia microenvironment. *Lab on a Chip*, 13(4):695–705, 2013.
- [33] Blanca Lapizco-Encinas. Aplicaciones de microfluídica en bioseparaciones. *Revista mexicana de ingeniería química*, 7:205–214, 2008.
- [34] Sara Morgenthaler, Christian Zink, and Nicholas D. Spencer. Surface-chemical and -morphological gradients. *Soft Matter*, 4(3):419–434, 2008.
- [35] W. Shannon Dillmore, Muhammad N. Yousaf, and Milan Mrksich. A photochemical method for patterning the immobilization of ligands and cells to self-assembled monolayers. *Langmuir*, 20(17):7223–7231, 2004.
- [36] Kamonwad Ngamchuea, Kristina Tschulik, and Richard G. Compton. Magnetic control: Switchable ultrahigh magnetic gradients at Fe_3O_4 nanoparticles to enhance solution-phase mass transport. *Nano Research*, 8(10):3293–3306, 2015.
- [37] Carlo Nicosia, Sven O. Krabbenborg, Pengkun Chen, and Jurriaan Huskens. Shape-controlled fabrication of micron-scale surface chemical gradients via electrochemically activated copper(i) clickchemistry. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(40):5417–5428, 2013.
- [38] Romaric Beugré, Alec Dorval, Laurent Lizotte Lavallée, Maziar Jafari, and Joshua C. Byers. Local electrochemistry of nickel (oxy)hydroxide material gradients prepared using bipolar electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 319:331–338, 2019.
- [39] Somaye Lotfi, Aso Navaee, and Abdollah Salimi. Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution on Spindle-like MoS_x Nanostructures Grown on Poly-Salicylic Acid Synthesized

- through Bipolar Electrochemistry. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(8):9784–9792, 2018.
- [40] Shu Min Tan and Martin Pumera. Composition-Graded MoWS_x Hybrids with Tailored Catalytic Activity by Bipolar Electrochemistry. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(48):41955–41964, 2017.
- [41] Fei Xu, Han Wang, Xiao Di He, Ning Deng, Fang Li, Bing Li, Jian Hui Xie, Shi Kui Han, and Jian Bo He. One-step deposition of Ni_x Cu_{1-x} alloys with both composition gradient and morphology evolution by bipolar electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823(June):213–220, 2018.
- [42] Gwendoline Tisserant, Zahra Fattah, Cédric Ayela, Jérôme Roche, Bernard Plano, Dodzi Zigah, Bertrand Goudeau, Alexander Kuhn, and Laurent Bouffier. Generation of metal composition gradients by means of bipolar electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 179:276–281, 2015.
- [43] Alicia G.G. Toh, Z. P. Wang, Chun Yang, and Nam Trung Nguyen. Engineering microfluidic concentration gradient generators for biological applications. *Microfluidics and Nanofluidics*, 16(1-2):1–18, 2014.
- [44] Zengqian Liu, Marc A. Meyers, Zhefeng Zhang, and Robert O. Ritchie. Functional gradients and heterogeneities in biological materials: Design principles, functions, and bioinspired applications. *Progress in Materials Science*, 88:467–498, 2017.
- [45] Catalina Elizabeth Carreón González. *Modulación estructural en 3D de redes de nanoalambres y aplicaciones en magnetismo y absorción de micro-ondas*. PhD thesis, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2013.
- [46] J.O.M. Bockris, J.O.M. Bockris, and A.K.N. Reddy. *Volume 1: Modern Electrochemistry: Ionics*. Modern Electrochemistry. Springer US, 1998.
- [47] D Wei. *Electrochemical Nanofabrication: Principles and Applications*. Pan Stanford, 2011.

- [48] Joaquín de la Torre Medina. *Magnetic Anisotropy and Dipolar Interaction in Arrays of Magnetic Nanowires*. Tesis doctoral. Université Catholique de Louvain, 2009.
- [49] A.A. Tseng. *Nanofabrication: Fundamentals and Applications*. Nanofabrication: Fundamentals and Applications. World Scientific, 2008.
- [50] Tektronix. Performing Cyclic Voltammetry Measurements Using Model 2450-EC or 2460-EC Electrochemistry Lab System. Technical report.
- [51] E. G. Van Putten, D. Akbulut, J. Bertolotti, W. L. Vos, A. Lagendijk, and A. P. Mosk. Scattering lens resolves sub-100 nm structures with visible light. *Physical Review Letters*, 106(19):1–4, 2011.
- [52] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, Joseph R. Michael, Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and Joseph R. Michael. Introduction. In *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, pages 1–20. Springer US, Boston, MA, 2003.
- [53] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, Joseph R. Michael, Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and Joseph R. Michael. The SEM and Its Modes of Operation. In *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, pages 21–60. Springer US, Boston, MA, 2003.
- [54] Adrian Ghemes, Oana Dragos-Pinzaru, Horia Chiriac, Nicoleta Lupu, Marian Grigoras, Daniel Shore, Bethanie Stadler, and Ibro Tabakovic. Controlled electrodeposition and magnetic properties of Co₃₅Fe₆₅ nanowires with high saturation magnetization. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(2):D13–D22, 2017.
- [55] *Modern Electrochemistry*. Kluwer Academic/Plenum, 2002.

- [56] Tzu Chi Kuo, Lisa A. Sloan, Jonathan V. Sweedler, and Paul W. Bohn. Manipulating molecular transport through nanoporous membranes by control of electrokinetic flow: Effect of surface charge density and Debye length. *Langmuir*, 17(20):6298–6303, 2001.
- [57] Vikhram V. Swaminathan, Larry R. Gibson, Marie Pinti, Shaurya Prakash, Paul W. Bohn, and Mark A. Shannon. Ionic transport in nanocapillary membrane systems. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(8), 2012.

Apéndice A

Ángulo contra potencial para los distintos electrolitos

Debido a la importancia y la gran cantidad de datos que se manejan para el cálculo de los ángulos de cada muestra fabricada a potencial constante, analizados en la sección 4.1.1, se anexan a continuación los valores de los ángulos obtenidos para cada voltaje de reducción aplicado, así como el nombre asignado a cada muestra. Se presentan para cada una de estas muestras los tiempos y errores estadísticos.

Tabla A-1: Ángulos obtenidos para las distintas muestras fabricadas con electrolito de níquel 0.5 M, el tiempo en que se ha llevado a acabo la deposición y los errores estadísticos. Estos datos pertenecen a la imagen (a) de la figura 4-8.

Muestra	E(v)	t(s)	Ángulo	Error
Ni05_200_21	-0.9	15001	59.58	0.72
Ni05_200_06	-0.95	10011	52.40	0.56
Ni05_200_15	-1.0	6801	51.94	0.97
Ni05_200_08	-1.05	6300	51.82	1.20
Ni05_200_02	-1.1	5201	49.02	1.06
Ni05_200_16	-1.15	4400	47.19	1.03
Ni05_200_01	-1.2	3600	47.12	0.90
Ni05_200_11	-1.3	2600	49.79	0.76
Ni05_200_23	-1.4	1919	42.07	0.88
Ni05_200_13	-1.5	1960	43.84	1.97

Tabla A-2: Ángulos obtenidos para las distintas muestras fabricadas con electrolito de níquel 1 M, el tiempo en que se ha llevado a acabo la deposición y los errores estadísticos. Estos datos pertenecen a la imagen Figura 4-8 (a).

Muestra	E(v)	t(s)	Ángulo	Error
Ni1_200_04	-1.0	5850	58.34	1.16
Ni1_200_05	-1.2	2510	48.59	0.86
Ni1_200_06	-1.4	1500	46.39	1.56
Ni1_200_07	-1.5	1340	46.66	0.99

Tabla A-3: Ángulos obtenidos para las distintas muestras fabricadas con electrolito de cobalto 0.5 M, el tiempo en que se ha llevado a acabo la deposición y los errores estadísticos. Estos datos pertenecen a la Figura 4-8 (a).

Muestra	E(v)	t(s)	Ángulo	Error
Co0.5_200_16	-0.9	10800	25.37	0.87
Co0.5_200_20	-0.95	6566	22.13	0.47
Co0.5_200_24	-1.0	5084	20.53	0.78
Co0.5_200_07	-1.05	4400	24.78	1.15
Co0.5_200_14	-1.1	3600	20.75	1.08
Co0.5_200_09	-1.15	3400	23.42	0.55
Co0.5_200_17	-1.2	2000	20.00	1.23
Co0.5_200_19	-1.3	2300	20.31	1.09
Co0.5_200_13	-1.4	2450	19.33	0.7
Co0.5_200_11	-1.5	2600	17.18	0.55

Tabla A-4: Ángulos obtenidos para las distintas muestras fabricadas con electrolito de cobalto 1 M, el tiempo en que se ha llevado a acabo la deposición y los errores estadísticos. Estos datos pertenecen a la Figura 4-8 (b).

Muestra	E(v)	t(s)	Ángulo	Error
grad6	-0.9	6800	37.07	1.54
grad23	-0.95	3806	40.00	0.83
grad22	-1.0	3001	35.56	0.77
grad5	-1.05	2050	26.91	1.37
grad7	-1.1	1800	24.44	0.89
grad11	-1.15	1700	23.34	0.68
grad8	-1.2	1500	19.98	0.77

Apéndice B

Velocidades contra potencial para los distintos electrolitos

Al igual que los datos que se obtuvieron para los ángulos específicos de cada muestra, se obtiene para cada una de estas las velocidades de crecimiento vertical y horizontal que se observaron y analizaron en la sección 4.1.1. Estos datos se muestran a continuación en este anexo presentando las muestras y el voltaje al cual fueron fabricadas, las velocidades resultantes tanto verticales como horizontales con sus respectivos errores estadísticos.

Tabla B-1: Velocidades de crecimiento vertical (dentro del poro) y horizontal (crecimiento del cátodo) al utilizar un electrolito de níquel 0.5M en membranas de AAO con poros de 200 nm. Estos datos corresponden a la gráfica de la Figura 4-9 (a).

Muestra	E(v)	V. vertical	Error	V. horizontal	Error
Ni05_200_21	-0.9	2.65	0.02	1.42	0.06
Ni05_200_06	-0.95	3.62	0.15	2.58	0.19
Ni05_200_15	-1.0	5.67	0.12	4.31	0.20
Ni05_200_08	-1.05	6.25	0.19	4.62	0.23
Ni05_200_02	-1.1	7.54	0.24	6.75	0.70
Ni05_200_16	-1.15	9.34	0.59	8.55	0.72
Ni05_200_01	-1.2	11.56	0.18	10.51	0.65
Ni05_200_11	-1.3	16.4	0.65	16.04	0.66
Ni05_200_23	-1.4	20.56	0.94	24.21	1.41
Ni05_200_13	-1.5	23.83	0.48	25.82	2.30

Tabla B-2: Velocidades de crecimiento vertical (dentro del poro) y horizontal (crecimiento del cátodo) al utilizar un electrolito de níquel 1 M en membranas de AAO con poros de 200 nm. Estos datos corresponden a la gráfica de la Figura 4-9 (c).

Muestra	E(v)	V. vertical	Error	V. horizontal	Error
Ni1_200_04	-1.0	6.19	0.06	3.77	0.19
Ni1_200_05	-1.2	17.10	0.34	14.85	0.51
Ni1_200_06	-1.4	28.93	0.74	27.69	1.38
Ni1_200_07	-1.5	35.39	0.93	33.48	1.41

Tabla B-3: Velocidades de crecimiento vertical (dentro del poro) y horizontal (crecimiento del cátodo) al utilizar un electrolito de cobalto 0.5 M en membranas de AAO con poros de 200 nm. Estos datos corresponden a la gráfica de la Figura 4-9 (b).

Muestra	E(v)	V. vertical	Error	V. horizontal	Error
Co0.5_200_16	-0.9	3.71	0.07	7.65	0.27
Co0.5_200_20	-0.95	5.93	0.09	14.86	0.22
Co0.5_200_24	-1.0	6.50	0.22	18.85	0.81
Co0.5_200_07	-1.05	7.54	0.16	16.92	1.04
Co0.5_200_14	-1.1	11.00	0.25	30.41	1.95
Co0.5_200_09	-1.15	12.80	0.38	29.84	0.92
Co0.5_200_17	-1.2	18.45	0.54	57.20	2.94
Co0.5_200_19	-1.3	19.45	0.47	57.35	4.69
Co0.5_200_13	-1.4	14.94	0.52	44.10	1.71
Co0.5_200_11	-1.5	14.52	1.10	36.80	11.27

Tabla B-4: Velocidades de crecimiento vertical (dentro del poro) y horizontal (crecimiento del cátodo) al utilizar un electrolito de cobalto 1 M en membranas de AAO con poros de 200 nm. Estos datos corresponden a la gráfica de la Figura 4-9 (d).

Muestra	E(v)	V. vertical	Error	V.horizontal	Error
grad6	-0.9	7.25	0.18	10.15	0.48
grad23	-0.95	8.54	0.13	10.67	1.02
grad22	-1.0	11.67	0.29	16.30	0.71
grad5	-1.05	17.80	0.47	35.75	2.19
grad7	-1.1	23.82	0.89	53.09	0.82
grad11	-1.15	27.17	1.16	62.38	2.52
grad8	-1.2	29.34	0.23	83.74	1.63