



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS



**FABRICACION Y CARACTERIZACION
DE NANOPOROS DE ALUMINA
*AUTO-ORDENADOS***

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

ING. JORGE LUIS PUEBLA NÚÑEZ

ASESOR:

DR. FRANCISCO JAVIER DE ANDA SALAZAR

San Luis Potosí, S.L.P.

Septiembre 2008

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS

**FABRICACION Y CARACTERIZACION
DE NANOPOROS DE ALUMINA
*AUTO-ORDENADOS***

ING. JORGE LUIS PUEBLA NÚÑEZ

**DR. FRANCISCO JAVIER DE ANDA SALAZAR
ASESOR DE TESIS**

**DRA. MARISOL REYES REYES
SINODAL**

**DR. RAÚL EDUARDO BALDERAS NAVARRO
SINODAL**

**DR. VÍCTOR HUGO MÉNDEZ GARCÍA
SINODAL**

A mis padres
Fernando Puebla y
Ma. Transito Núñez
a mis hermanos
Elsa, Aurora.
Héctor y Carlos.

Agradecimientos

A mi Asesor Dr. Francisco Javier De Anda Salazar por su paciencia, apoyo y esfuerzos en la realización de este trabajo.

A mis sinodales Dra. Marisol Reyes Reyes, Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro y Dr. Víctor Hugo Méndez García por sus comentarios y sugerencias.

Al Técnico José Joaquín Ramírez Rodríguez por su valiosa ayuda en la fabricación del sistema de anodizado electro-químico.

A la Química Blanca Estela Torres por facilitarme el instrumento de laboratorio y químicos necesarios.

Al Dr. Javier Martínez y su asesorado Gabriel Juárez, del CIDS de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

A David Vázquez por su amistad y valiosa cooperación en el análisis de microscopia de fuerza atómica.

Al M.C. Rafael Campos y el Ing. Fernando Rodríguez Juárez del Instituto de Metalurgia de la UASLP.

Al Prof. Ulrich Gösele y sus colaboradores del departamento experimental 2 del Instituto Max Planck de Microestructuras Físicas (MPI), Halle (Alemania).

Al Dr. Milton Muñoz Navia por su valiosa amistad y comentarios durante mi estancia en el MPI de Halle (Alemania).

A el cuerpo académico del IICO que guiaron mi aprendizaje.

Al cuerpo administrativo, técnicos e intendencia por su valiosa ayuda.

Al Dr. Edgar López y M.C. José Vulfrano González por su amistad y valiosos comentarios.

A Lety, Bethy, Paola, Pony, Saúl, Cesar, a todos los amigos y compañeros del IICO que me brindaron su apoyo, no terminaría de nombrarlos y tendría el pendiente de olvidar alguno.

A todos y cada uno de los integrantes del Atlet-IICO, por el tiempo que compartimos unidos por una pasión, la historia apenas comienza.

A mis compañeros de oficina, Raymundo Tovar, Alan Sustaita y Nicolás Ulloa por el tiempo compartido.

Al apoyo ECOES por el apoyo económico para la realización de una colaboración con el CIDS de la BUAP.

A CONACyT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de maestría así como la realización de este trabajo de tesis.

Contenido

INTRODUCCION	3
Capitulo 1.	5
Anodizado de aluminio.....	5
1.1 Fundamentos	5
1.2 Mecanismo de la oxidación anódica	6
1.3 Crecimiento de la capa de oxido	12
1.4 Propiedades de las capas de oxido anódico.....	14
1.5 Propiedades mecánicas.....	15
1.6 Propiedades dieléctricas	17
1.7 Anodizado industrial	17
1.8 Anodizado con acido oxálico.....	18
1.9 Aplicaciones del anodizado de aluminio	19
Capitulo 2.	21
Doble proceso de anodizado electro-químico (nanoporos de alúmina).....	21
2.1 Doble proceso de anodizado electro-químico (síntesis de nanoporos de alúmina).....	21
2.2 Sistema de anodizado electro-químico	26
Capitulo 3.	32
Experimentación	32
3.1 Síntesis de Nanoporos de alúmina	32
Capitulo 4.	35
Técnicas Experimentales de Caracterización	35
4.1 Microscopia de Fuerza Atómica	35
4.2 Fotoluminiscencia	36

4.3 Microscopia de barrido electrónico	39
Capitulo 5	42
Resultados	42
5.1 Fotoluminiscencia	42
5.2 Microscopia de fuerza atómica	45
5.3 Microscopia de barrido electrónico (SEM).....	47
Capitulo 6.....	49
Conclusiones	49
Bibliografía	51

INTRODUCCION

El termino nanómetro” se refiere a una medida de longitud mucho menor a la unidad (metro). Una mil millonésima parte de metro, 1×10^{-9} . Comúnmente utilizada para medir la longitud de onda de la radiación ultravioleta, radiación infrarroja y la luz. A estas dimensiones las propiedades físicas de los materiales cambian, esto ha generado un fuerte interés en el estudio de materiales a bajas dimensiones, llamada “Nanociencia y Nanotecnología”.

Los materiales nanoestructurados han recibido significativa atención en los últimos años por su fundamental importancia y aplicación en áreas de química, física, biología y ciencias de materiales. En el campo de la electrónica y la óptica, es de gran trascendencia miniaturizar las dimensiones de los dispositivos e incrementar la densidad de los componentes, causando esto un fuerte interés en la investigación de nanotecnología. Diversas técnicas se han desarrollado para la fabricación de nanoestructuras, como crecimiento epitaxial, litografía de bombardeo de electrones, deposición química de vapor, y técnicas de auto-ensamblaje. Las nanoestructuras representan una nueva clase de materiales con propiedades diferentes a las especies moleculares y las estructuras solidas de bulto. Estas exhiben efectos de confinamiento cuántico, dando las características necesarias para una nueva era de dispositivos ópticos, magnéticos, electrónicos, y biológicos entre otros [1].

Existen diversas áreas y campos de investigación a escala nanométrica, como a su vez diversos grupos de investigación, institutos, universidades y empresas trabajando

arduamente en la recolección de conocimiento, experimentación y experiencia en dicha área.

El presente trabajo de tesis esta enfocado al diseño, fabricación y desarrollo de un sistema de anodizado electro – químico para la síntesis de nanoporos de alúmina, así como, la caracterización de dichas estructuras.

El contenido de la tesis esta organizado de la siguiente forma. En el capítulo 2 se describe el proceso de anodizado comúnmente utilizado para recubrir superficies, así como algunos procesos experimentales útiles para el entendimiento del proceso de oxidación anódica. En el capítulo 3 se hace una revisión de un doble proceso de anodizado electro-químico, así como, el diseño de dos sistema de anodizado. La síntesis de nanoporos de alúmina llevada a cabo en este trabajo se reporta en el capítulo 4. Las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización de las estructuras porosas realizadas se describen en el capítulo 5. Los resultados mas significativos obtenidos se presentan en el capítulo 6. Y finalmente un análisis del trabajo presentado se realiza en el capítulo 7.

Capítulo 1.

Anodizado de aluminio

1.1 Fundamentos

En contacto con el aire, la superficie de aluminio está recubierta de una fina capa de óxido de un espesor de 40-50 Angstroms. Dicha capa le confiere cierto grado de pasividad. A pesar de su finura, porosidad y baja resistencia mecánica, es capaz de proteger al metal contra corrosión.

La mejor forma de proteger el aluminio es la de producir sobre su superficie gruesas películas de óxido. El espesor de su capa de óxido natural puede aumentarse calentando el metal al aire o en presencia de oxígeno, tratándolo con agentes oxidantes o por polarización anódica del metal.

Con tratamientos electrolíticos es posible en cambio producir películas de óxido de un espesor de 0.8 mm que protegen muy bien al metal contra la corrosión y, además, influyen favorablemente sobre ciertas propiedades mecánicas, eléctricas y fisicoquímicas del metal.

Las propiedades de las capas obtenidas por oxidación anódica pueden considerarse desde el punto de vista de su dureza, elasticidad y porosidad que dependen fundamentalmente de la composición del electrolito y del grado de reactividad de la película de óxido.

Los electrolitos pueden dividirse en tres grupos:

1. Electrolitos con los que no se forma la película (ácidos acético, clorhídrico y nítrico) o con los que la película que se forma es muy delgada y muy porosa (soluciones de álcalis cáusticos).
2. Electrolitos con los que se forma una película fina y no porosa con un espesor de 1 a 10 micras y poseyendo suficiente resistencia a la rotura o disolución (efecto válvula).
3. Electrolitos con los que es posible obtener capas gruesas capaces de proteger el metal contra la corrosión.

Durante el proceso de oxidación se desprende hidrogeno del cátodo. El proceso de oxidación anódico consta de la oxidación del aluminio con la formación en su superficie de una película dura de oxido, en la disolución del metal en el electrolito y en el desprendimiento de oxígeno del ánodo [2].

1.2 Mecanismo de la oxidación anódica

Los mecanismos que se llevan a cabo durante la oxidación anódica, no están muy bien establecidos. Por lo cual, existen varios puntos de vista para describir los procesos envueltos en la oxidación anódica.

Al estudiar el mecanismo de oxidación anódica de aluminio existen diversos procesos. Si se aplica un potencial anódico al aluminio, el oxígeno desprendido durante el proceso electrolítico se dirige hacia la superficie del metal y lo oxida. Los iones de aluminio por otro lado, se mueven en dirección contraria –hacia la superficie de la película de óxido

donde son oxidados por el oxígeno. El inicio de la película de óxido se verifica simultáneamente por ambas caras [3].

1.2.1 Punto de vista de Rummel

Algunos aspectos comunes de la formación de películas delgadas (efecto válvula) y gruesas (protectoras). En las últimas se inicia con la formación de una delgada película de óxido sobre la superficie anódica. Bajo la acción del electrolito, esta película comienza a hidratarse, adquiriendo una estructura porosa y capaz de permitir el paso de la corriente eléctrica que asegure el crecimiento del espesor de la película. Los poros de la capa superficial están parcialmente rellenos de gas [3, 4].

Durante el proceso de oxidación del aluminio en ácido oxálico, se encuentra que la película de óxido sobre el metal comprende una muy fina capa de óxido, en la que la caída de tensión puede alcanzar los 60 V, y otra gruesa y porosa que se forma a continuación de la película fina y con una resistencia eléctrica proporcional al espesor.

Por análisis metalográfico de secciones de aluminio anodizado, se determinó que la superficie de un poro es del orden de 1.25×10^{-2} micras cuadradas y el diámetro de los poros, suponiéndolos aproximadamente circulares, de 0.1 micras. Los poros están orientados en la dirección del campo eléctrico. La considerable concentración de líneas de corriente en estas pequeñas regiones (los poros) implica un desprendimiento de calor que realmente se origina en el proceso de anodizado [4].

1.2.2 Punto de vista de Fisher

Otro punto de vista, es el de Fisher [5], el indica que la oxidación del aluminio con un electrolito de ácidos oxálico y sulfúrico, se inicia con la disolución del óxido natural del aluminio y el paso de aluminio hacia el electrolito.

Cuando se ha alcanzado una densidad de corriente suficiente, la capa de electrolito adjunta al ánodo se satura con iones del metal que forman una muy delgada película de sales de aluminio sobre la superficie del metal. La formación de la película aumenta la caída de tensión por resistencia de dicha película al paso de la corriente y alcanza rápidamente el potencial de ánodo del oxígeno en relación al electrolito. Se inicia el desprendimiento de oxígeno, una parte se elimina en forma gaseosa sin permanecer sobre la superficie y otra parte oxida al aluminio formando una primera película de óxido no poroso. Un mayor incremento de potencial rompe la película y se genera una considerable cantidad de calor. La consecuencia de este proceso es la aparición de roturas discontinuas del óxido que recubre el metal.

El electrolito ácido y el oxígeno desprendido actúan sobre el metal base a través de las roturas antedichas y de los primeros poros. Se crean de nuevo las condiciones para repetir el mismo proceso, la formación de una fina película de recubrimiento y la aparición de poros por rotura eléctrica de la capa superficial de óxido adjunta al aluminio. Se repite el proceso una y otra vez y el contorno oxidado va profundizando en el aluminio.

En el caso de la formación de gruesas capas, la mayor parte de la corriente pasa a través de los poros, puesto que el óxido en sí tiene una resistividad elevada.

El calor que genera la corriente que se concentra en los poros ayuda a la disolución del óxido y aumenta la porosidad de la capa.

La capa de electrolito saturada con las sales de aluminio se forma en la base de los poros. Se producen por lo tanto dos procesos simultáneos, la disolución de óxido de la capa ya oxidada y la formación de óxido en la base de los poros que tocan el metal [5]

1.2.3 Flujo electro-osmótico

Uno de los aspectos interesantes del proceso de oxidación es el flujo de la corriente a través de los poros de la película de óxido. Con una solución de ácido sulfúrico, la superficie del óxido de aluminio adquiere una carga negativa, puesto que los iones negativos se concentran en su vecindad. El electrolito que rellena los poros es activado por la diferencia de tensión entre los extremos de dichos poros. La capa de electrolito adjunta a las paredes de los poros, que tiene carga positiva, es barrida hacia fuera por efecto del campo eléctrico, mientras que el electrolito de refresco se desplaza hacia el interior por la zona central de los poros. Se genera así un efecto de electroósmosis que se mantiene mientras pasa la corriente a través de la capa de óxido. El electrolito disuelve el film de óxido y va ensanchando los poros provocando una pérdida de peso de óxido que pasa al baño. Se estima que el volumen de los poros es del orden del 42-45% del volumen total de la capa de óxido.

Cuando la película crece, el acceso del electrolito a la base de los poros (superficie del aluminio) se hace más difícil y el proceso térmico se incrementa. La velocidad de formación de óxido disminuye. El crecimiento del espesor prácticamente cesa. Si se continúa la oxidación se colorea la superficie.

La velocidad de disolución de la película de óxido no depende del espesor; por otra parte, la velocidad de crecimiento disminuye al aumentar el espesor. Cuando la oxidación se efectúa con ácidos crómico u oxálico, el aumento de espesor es proporcional al aumento de resistencia y en consecuencia baja la densidad de corriente que es la causa de la disminución de la velocidad de crecimiento [6].

1.2.4 Teoría de las dos capas

La capa de óxido formada sobre la superficie del aluminio es el resultado de un tratamiento anódico basado en la presencia de dos capas. En contacto directo con el metal hay una fina y densa capa, de un espesor de 0.01-0.1 micra, compuesta de óxido de aluminio. Existe una segunda capa de óxido de aluminio, hidratada, porosa y más gruesa que puede alcanzar las 100 micras y a veces más [7].

La figura 1.1 es una representación esquemática de la capa de óxido de aluminio [8]. La formación del film delgado puede producirse a través de varios mecanismos.

1. Por el paso de iones de aluminio a través de la película forzados por un campo eléctrico de gran intensidad y formación de una fina película sobre la superficie.
2. Por el paso de iones de oxígeno o de aniones a través de la película y formación de óxido de aluminio en el interior del delgado film.
3. Por roturas locales del film fino por el electrolito y formación de óxido de aluminio en la porciones expuestas al metal, con carga simultánea de aniones.
4. Por la rotura eléctrica del film por muchos puntos, el paso por dichos puntos de iones de oxígeno y la formación de óxido de aluminio.

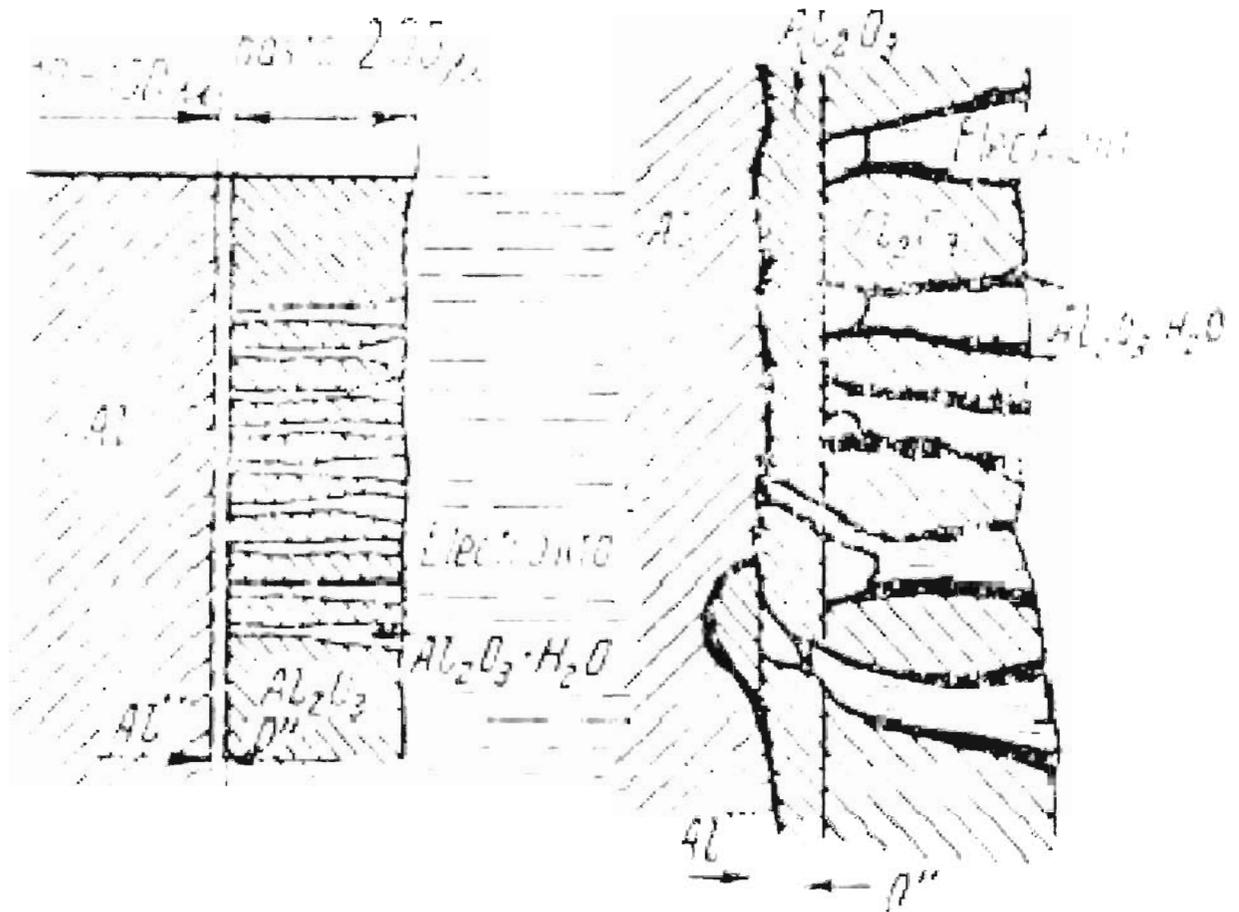


Figura 1.1 Representación esquemática de una capa de oxido de aluminio obtenida por anodizado.

Una vez formado el delgado film, se inicia el ataque de la superficie por el electrolito iniciándose la conversión en una capa hidratada más gruesa. Los poros permeabilizan la capa respecto al electrolito que penetrando por ellos ataca el delgado film superficial sobre aluminio.

El grueso de la capa porosa aumenta por el proceso de oxidación en la base de los poros al contacto con el aluminio. Las paredes de los canales formados son intensamente hidratadas.

La porosidad media de las capas de óxido obtenidas por anodizado del aluminio en ácido sulfúrico es de 10-15%.

1.3 Crecimiento de la capa de óxido

La velocidad de crecimiento del espesor de la capa de óxido es el resultado de la velocidad de crecimiento por el lado del metal al restarle la velocidad de disminución por el lado del electrolito por efecto de disolución del óxido. El crecimiento de la capa de óxido queda limitada en un principio por el aumento de la temperatura del electrolito, cuyo efecto es particularmente intenso en la base (parte más estrecha) de los poros, donde el intercambio de calor es más difícil. Aun enfriando el electrolito y el ánodo existe un cierto límite del grueso del film que es imposible evitar. Cuando ya se han alcanzado ciertos espesores por efecto de la concentración de líneas de corriente, el film se destruye. La mayor concentración de ácido y el gran aumento de la densidad de corriente por los poros, en principio origina la rotura del film, pero después limita el espesor que puede alcanzarse [8]

Las observaciones anteriores han sido confirmadas experimentalmente. La figura 1.2 muestra la forma general de curva que relaciona el voltaje del baño y el tiempo de oxidación del aluminio con ácido sulfúrico (H_2SO_4) [9]. Puede verse que la curva presenta cuatro regiones correspondientes a los procesos siguientes:

- I. Un frenado del crecimiento del voltaje durante los pocos segundos iniciales de tratamiento que indica la formación sobre el ánodo de una delgada y densa película de gran resistividad.
- II. Una reducción de voltaje (de 10-15%) con una relación de voltaje máximo que termina pronto debido a la formación de poros en el film.

III. Un estable crecimiento paulatino del voltaje como resultado de un gradual crecimiento de la resistencia eléctrica al aumentar el espesor de la capa de óxido y la profundidad de los poros.

IV. Un repentino aumento de la curva de voltaje que indica el inicio de la rotura de la capa de óxido. Debido a la generación de calor por el aumento de la potencia disipada que solo ocurre en el caso de capas de espesor considerable.

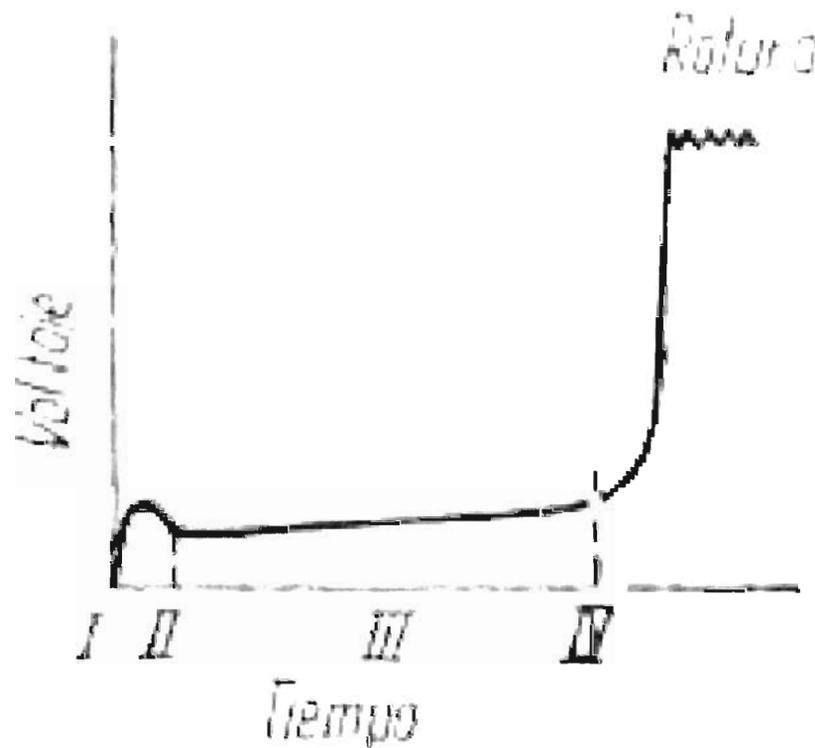


Figura 1.2 Voltaje del baño en relación con el tiempo de oxidación anódica de aluminio

Al inicio del proceso, la capa de óxido porosa no ha tenido mucho tiempo de formarse, la gran resistencia eléctrica es debida al delgado film natural del óxido de aluminio que

recubre el metal. Siendo el espesor de este film de solo 0.05-0.1 micras, la intensidad del campo eléctrico que origina su alta resistividad es del orden de 10^5 - 10^6 V/cm. Con esta intensidad de campo eléctrico es posible el paso de algunos electrones y el inicio de la oxidación por debajo del film. El esquema de la figura 1.2, así como sus características son comportamientos comunes en el proceso de anodizado electro-químico de aluminio con diversos electrolitos ($C_2H_2O_4$, H_3PO_4 y H_2SO_4).

1.4 Propiedades de las capas de oxido anódico

Las capas de oxido que se forman sobre la superficie del aluminio al anodizarlo con electrolitos que contengan ácido sulfúrico, oxálico o crómico están constituidas por oxido de aluminio.

La composición y estructura de la capa puede variar; la composición química de las capas obtenidas con ácido oxálico corresponde a la fórmula $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (sesquióxido de aluminio hidratado). El film de oxido natural que recubre el aluminio es γ - Al_2O_3 en la capa adjunta al metal, mientras que en la superficie exterior el oxido esta hidratado.

Las propiedades del film de oxido difieren considerablemente de las del aluminio. La dureza el film es parecida a la del corindón y tiene buenas o malas propiedades dieléctricas y eléctricas según el punto de vista que se adopte. La conductividad calorífica es inferior a la del metal y en este aspecto actúa como aislante térmico. El coeficiente de emisividad del aluminio anodizado alcanza el 80% de la del cuerpo negro. La resistencia y adherencia protegen al metal contra la corrosión atmosférica. Las capas de oxido tienen una marcada adherencia al metal [10].

1.5 Propiedades mecánicas

1.5.1 Dureza

La tabla 1.1 da algunos datos comparativos sobre la microdureza de los diferentes materiales [8].

Corindón	2000
Film de oxido sobre aluminio puro	1500
Herramientas de acero templado	1100
Herramientas de acero templado y revenidas a 300°C	642
Film de oxido sobre aluminio de pureza comercial	600
Herramientas de acero	364
Film de oxido sobre aleación AK4	350
Acero con 17% de cromo	321
Aleación AK4	93
Fundición de aluminio	30

1.5.2 Fragilidad

El film de oxido queda fuertemente unido al metal, pero en cambio tiene una gran fragilidad propia y se resquebraja fácilmente al doblarlo.

Al deformar aluminio anodizado, la fractura del material es precedida de la rotura de la capa de óxido. Además de una gran dureza, el film de óxido posee una gran resistencia al desgaste [11].

1.5.3 Resistencia a la fatiga

El anodizado del duraluminio, endurecido y envejecido, aumenta mucho su resistencia a la fatiga. Si además se trata con lanolina o con un aceite a base de barniz aumenta aun más por añadirse a sus propiedades anteriores la resistencia a la corrosión como puede comprobarse si se rocían unas muestras con una solución salina para envejecerlo [12]

1.5.4 Resistencia a la corrosión

El efecto protector del anodizado depende del espesor y continuidad de la capa de óxido. La mejor protección se obtiene con las capas de óxido sobre metal puro, aunque este sea el revestimiento (electrolito) de otro metal base. La resistencia aumenta con el tiempo de anodizado, es decir, con el espesor de la capa de óxido [13].

La resistencia a la corrosión aumenta considerablemente cuando el espesor de la capa se aumenta de 5-6 a 10-12 micras. Un mayor aumento del espesor hasta 16-18 micras es menos efectivo. La temperatura óptima de la solución es de 15-20°C. A temperaturas más altas, aumenta la velocidad de disolución del óxido, aumenta su porosidad y se obtiene una menor resistencia a la corrosión. Las temperaturas más bajas disminuyen también la resistencia a la corrosión [14].

1.6 Propiedades dieléctricas

El óxido de aluminio natural tiene una alta resistividad eléctrica. La conductividad eléctrica y las pérdidas dieléctricas del film se deben principalmente a la presencia de agua adsorbida. La resistividad del film de óxido de aluminio natural a temperatura ambiente es de unos 10^9 ohm/cm. La humedad atmosférica es un factor particularmente desfavorable con relación a las propiedades aislantes del film. La humedad entra y es adsorbida por los poros, reduciendo sus propiedades aislantes.

Las propiedades dieléctricas de las capas de óxido obtenidas no solo dependen del espesor sino también de las condiciones de trabajo con las que ha sido obtenido.

Se pueden obtener capas más gruesas y densas anodizando con corriente continua y empleando soluciones de ácido oxálico [15].

1.7 Anodizado industrial

El ácido oxálico es el que presenta menos capacidad de disolución del óxido. Ello lo convierte en el electrolito ideal para obtener capas gruesas de óxido.

El grueso de la capa aumenta con la densidad de corriente, el tiempo de anodizado (hasta un cierto valor límite) y con la disminución de temperatura del electrolito. A mayor temperatura del electrolito mayor porosidad de las capas, mayor elasticidad y mejoras en la adsorción y adhesión al metal base; un aumento de la densidad de corriente aumenta la porosidad de las capas.

El anodizado con ácido sulfúrico y oxálico puede efectuarse con corriente alterna y continua o con superposición de ambas. Las capas obtenidas con corriente alterna son más elásticas y menos densas que las obtenidas con corriente continua. El empleo de corriente alterna prolonga el tiempo de tratamiento, pero no exige equipos de rectificado, y para grandes instalaciones representa una potencia disponible mayor. Las capas más uniformes y gruesas se obtienen cuando el metal base es aluminio puro [16].

1.8 Anodizado con ácido oxálico.

Para el anodizado del aluminio y sus aleaciones se emplean también soluciones que contienen 2-10% de ácido oxálico.

Para el anodizado con corriente continua se emplean soluciones con la composición siguientes:

Acido oxálico	50-70g
Agua	1L

Las condiciones de trabajo son: densidad de corriente anódica 1.0-2.0 A/dm², temperatura de la solución 30±2°C, voltaje del baño 40-60V y tiempo de anodizado 30-40 minutos.

El anodizado del aluminio con ácido oxálico resulta bueno en relación con el coloreado de las capas de óxido.

Tabla 1.2 Influencia de las condiciones de trabajo sobre el color de la capa de oxido al anodizar con acido oxálico [16].

Color del film	Temperatura (°C)	Densidad de corriente anódica (A/dm ²)	Voltaje (V)	Tiempo (min)
Plateado	25	1.5-2.0	35-40	35-40
Color latón	40	3.0	50	35-40
Bronceado	40	4.0-5.0	50	35-40

Los efectos al aumentar el espesor del film son:

Espesor del film	5 micras	15 micras	50 micras	100 micras
Color del film	Blanco	Amarrillo	Amarrillo oro	Amarrillo-pardusco

1. 9 Aplicaciones del anodizado de aluminio

Más del 5% de aluminio que se produce se anodiza. La capa de oxido tiene un buen número de cualidades aprovechables, entre las cuales se encuentran:

- Protección contra la corrosión
- Aislamiento eléctrico
- Acabados decorativos
- Imitación latón

Así como para fotografías sobre aluminio anodizado. Impregnando las capas de óxido, obtenidas por anodizado, con sales sensibles a la luz se pueden reproducir imágenes fotográficas. Las capas en este caso deben ser blancas o casi incoloras y presentar cierta porosidad con un adecuado espesor. Dichas capas pueden obtenerse anodizando aluminio del 99.5 % de pureza [17].

Nuevas aplicaciones de importancia tecnológica han surgido en los últimos años retomando el interés por procesos de anodizado sobre aluminio de alta pureza bajo ciertas condiciones. Las condiciones de dichos procesos de anodizado así como algunas aplicaciones se verán en los siguientes capítulos.

Capítulo 2.

Doble proceso de anodizado electro-químico (nanoporos de alúmina)

2.1 Doble proceso de anodizado electro-químico (síntesis de nanoporos de alúmina)

La oxidación anódica sobre aluminio ha sido realizada desde mediados de siglo pasado con la finalidad de colorear y recubrir superficies, pero no fue sino hasta finales del siglo pasado que un proceso de oxidación anódica sobre aluminio reportado por Masuda y Fukuda en 1995 [18] captó el interés de diversos grupos, debido a que mediante una técnica relativamente sencilla y económica se podían obtener estructuras periódicas de escala nanométrica con interesantes propiedades para moldear diferentes estructuras nanométricas.

De los primeros en estudiar la formación de una capa porosa sobre aluminio bajo un proceso de anodizado fueron G. E. Thompson y G. C. Wood, que en 1981 publicaron en la revista "Nature" [19] una descripción del crecimiento y forma de la capa porosa de alúmina formada por un proceso de anodizado controlado. En esta publicación se determinaron las condiciones para el crecimiento de la capa porosa con ácido sulfúrico, oxálico, fosfórico y crómico como electrolitos, así como la posible forma de la estructura porosa para cada solución electrolítica, la cual ya muestra indicios de una forma hexagonal.

En 1989 un artículo publicado por R. C. Furneaux, W. R. Rigby y A. P. Davidson en la revista nature [20], aparece uno de los primeros esquemas de la estructura porosa estudiado

por microscopia de barrido electrónico (SEM). El esquema muestra poros dentro de una celda hexagonal divididos por una barrera de oxido entre el aluminio metálico y los poros (Figura 2.1).

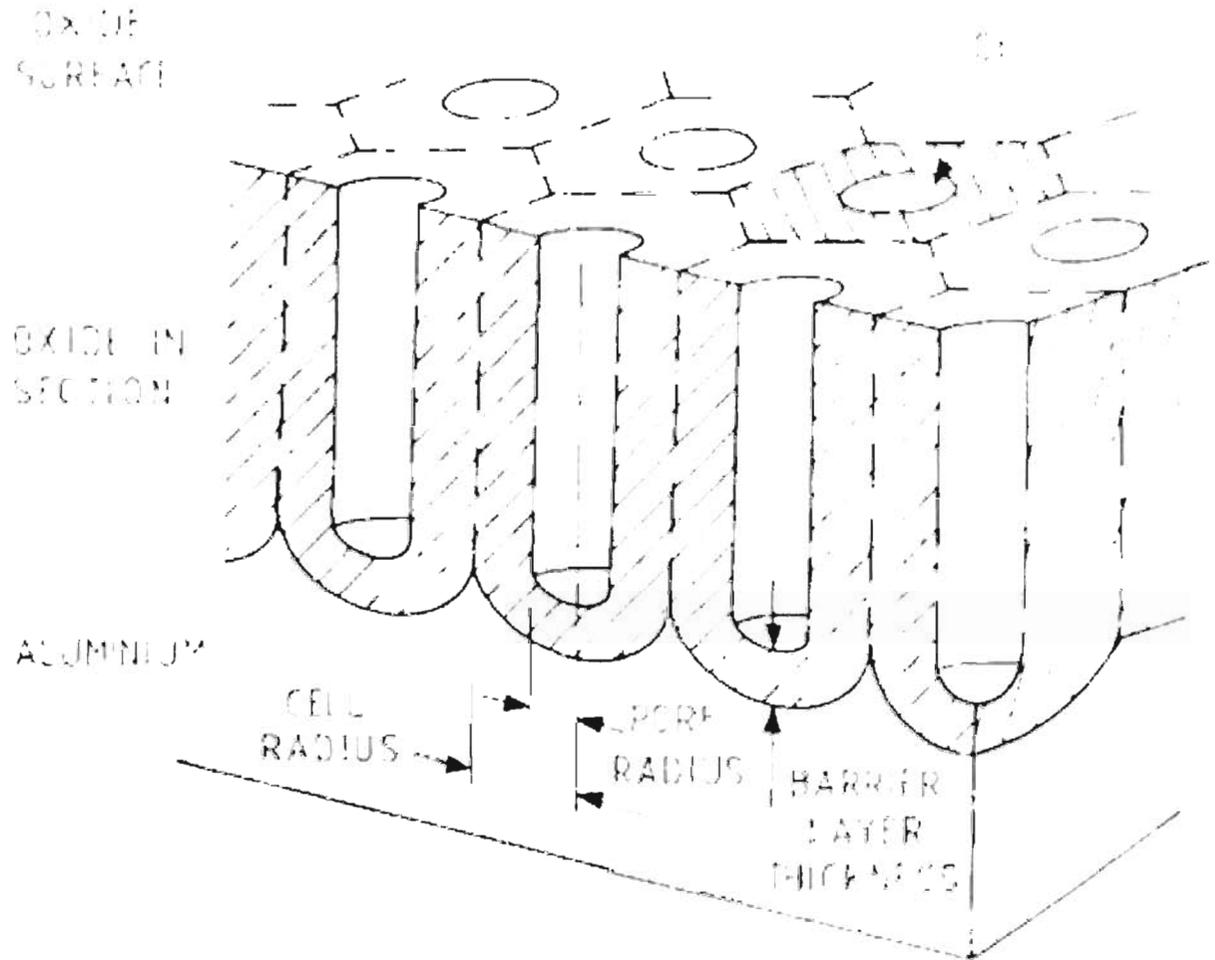


Figura 2.1. Diagrama esquemático de poros de alumina sobre aluminio

Uno de los primeros modelos teóricos del desarrollo de los poros de óxido de aluminio durante un proceso de anodizado electro-químico fue publicado por V. P. Parkhutik y V. I. Shershulsky en 1992 [21]. El estudio se basa en el sistema ternario Aluminio/Oxido

Anódico/Electrolito. De acuerdo a datos experimentales durante el crecimiento de oxido de aluminio existen los siguientes procesos:

- Aplicación de un potencial de anodizado a una ficha de aluminio inmersa en un electrolito, en un acido ($\text{pH} < 6$) se crece un oxido de aluminio poroso, mientras que con soluciones alcalinas ($\text{pH} > 10$) se obtiene una estructura de oxido fibrosa.
- El crecimiento de oxido poroso incluye diversos estados que pueden ser relativamente bien estudiados mediante una dependencia de la evolución del voltaje a corriente constante o corriente de anodizado a voltaje constante contra tiempo, y análisis de microscopia electrónica de alta resolución. Dichos estados se presentan en la figura 2.2

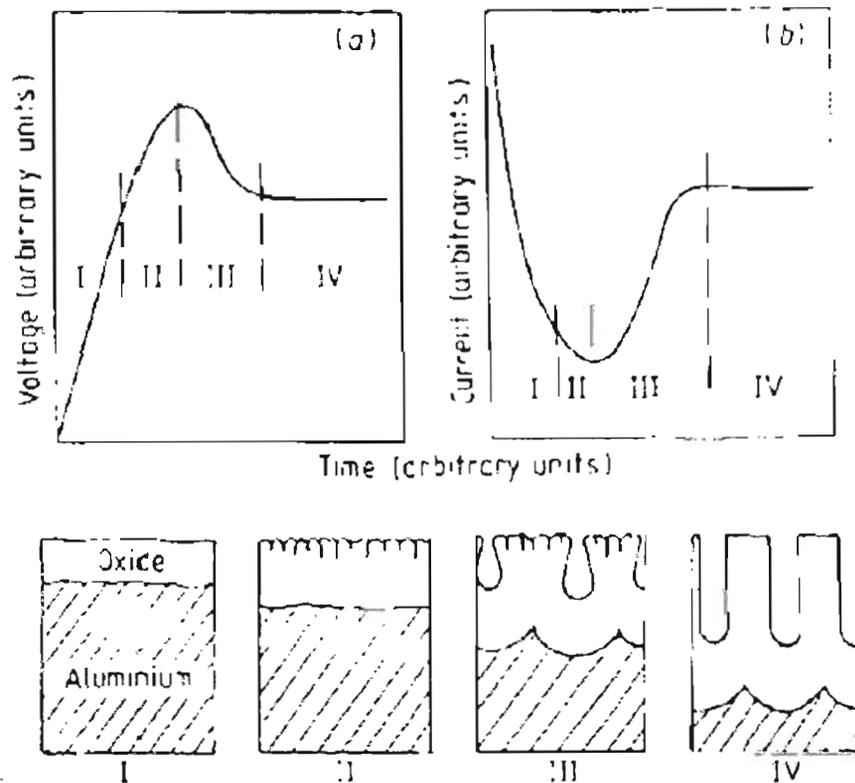


Figura 2.2. Diagrama de la cinética de crecimiento de oxido poroso de aluminio a) Voltaje-tiempo, b) Corriente-tiempo. Se muestra a su vez los estados de la formación de los poros.

Inmediatamente después de encender la alimentación del proceso de anodización (voltaje o corriente), una barrera de oxido empieza a crecer (estado I, figura 2.2). Después de un lapso de tiempo se empiezan a revelar irregularidades en la interfase de la barrera de oxido – electrolito (estado II, figura 2.2). En seguida dichas irregularidades se empiezan a desarrollar y elongar individualmente (estado III, figura 2.2). Finalmente se desarrolla la formación de poros de manera cuasi-continua.

- Los procesos elementales involucrados en la formación de los poros, así como su forma geométrica se muestran en la figura 2.3 [21]. La capa de oxido crece debido a una migración de iones de aluminio hacia la solución, y iones de oxígeno contenido en el electrolito que van hacia el aluminio. A su vez la frontera de la barrera de oxido es disuelta por el potencial de anodizado aplicado y su interacción con el electrolito en un proceso mas lento. Durante este proceso ocurre una reacción de iones de oxígeno con iones de aluminio que se mueven a través del aluminio ayudados por el campo eléctrico en el sistema Al-Al₂O₃, este proceso juega un importante papel en la formación de poros.
- La distribución del campo eléctrico en la barrera de oxido es inhomogeneo, debido en gran medida a la rugosidad de la capa de oxido, esto provoca el crecimiento de los poros, del mismo modo la carga espacial acumulada en la barrera de oxido se incrementa durante el desarrollo de las irregularidades en la interfase oxido-

electrolito causado por impurezas anionicas, llevando consigo otro importante proceso en el desarrollo de la estructura porosa.

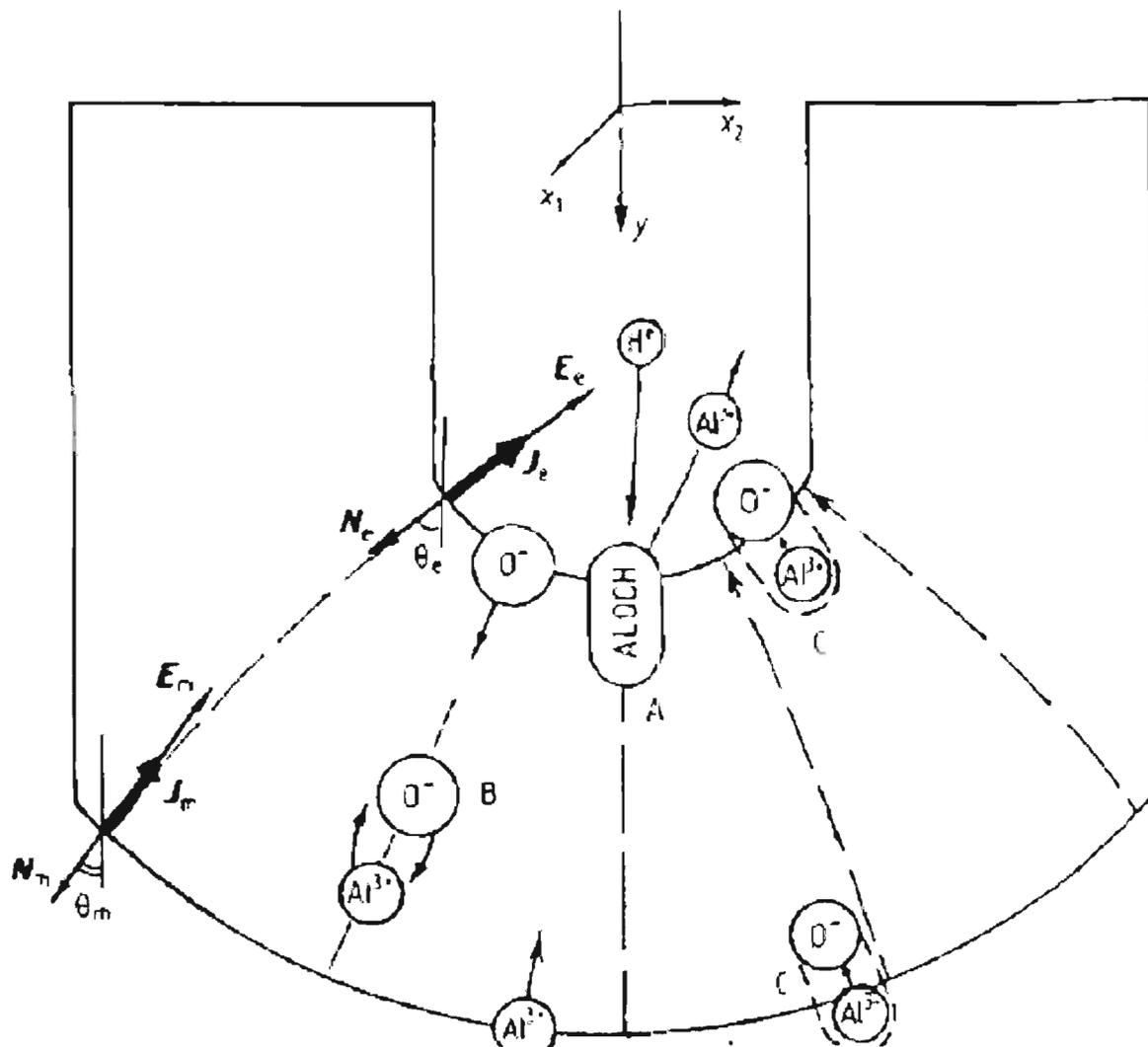


Figura 2.3. Procesos elementales durante la formación de poros de alúmina. A) Disolución de óxido debido al campo eléctrico, B) Movimiento de aniones de oxígeno y cationes de aluminio a través de la barrera de óxido, C) Crecimiento del óxido externo e interno mediante la migración de iones involucrados durante el anodizado.

Toda esta teoría y esfuerzos fueron recolectados en una publicación de Masuda y Fukuda en 1995 [18]. Donde se realizo un doble proceso largo de anodizado para obtener estructuras porosas bien definidas y con una alta densidad en un gran área de la estructura, reduciendo los defectos con el incremento en el tiempo de anodizado. Se probó de esta manera la utilidad de estas estructuras porosas para el desarrollo de nuevos compuestos de alta calidad.

Esto detonó el interés y auge de la investigación en la síntesis de nanoporos de alúmina, y su utilidad como patrón para la síntesis de nuevos nano-compuestos.

En los subsecuentes capítulos se describirá el doble proceso de anodizado en el cual se basa la formación de las estructuras de nanoporos de esta tesis.

2.2 Sistema de anodizado electro-químico

La fabricación de nanoporos de alúmina sobre aluminio se llevo a cabo bajo un doble proceso de anodizado. Por lo cual se diseñó, implementó y calibró un sistema de oxidación anódica como se muestra en la figura 2.4. Que después se modificó para solucionar algunos problemas que se observaron.

a)



b)

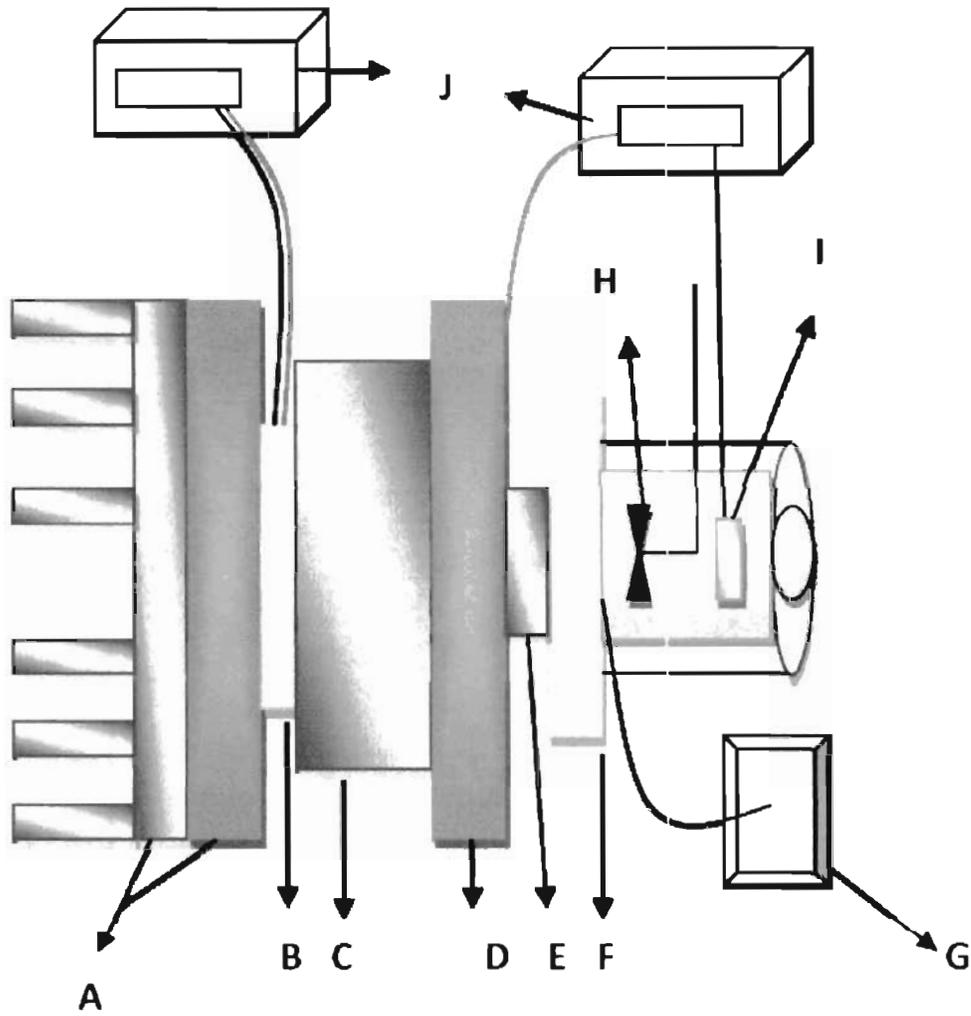


Figura 2.4.a) Imagen real de la celda electro-química. b) Diagrama del sistema anodizado. A)Disipador de Calor, B)Peltier, C)Bloque de aluminio, D)Plato de cobre, E)Ficha de Aluminio, F)Celda Electro-Química, G)Control y Sensor de Temperatura, H)Agitador, I)Electrodo negativo de Platino, J)Fuentes de Alimentación de enfriamiento y anodizado.

A) Disipador de Calor. Se compone de un bloque de cobre y un disipador de aluminio con flujo de agua entre las dos partes como muestra la figura 2.5

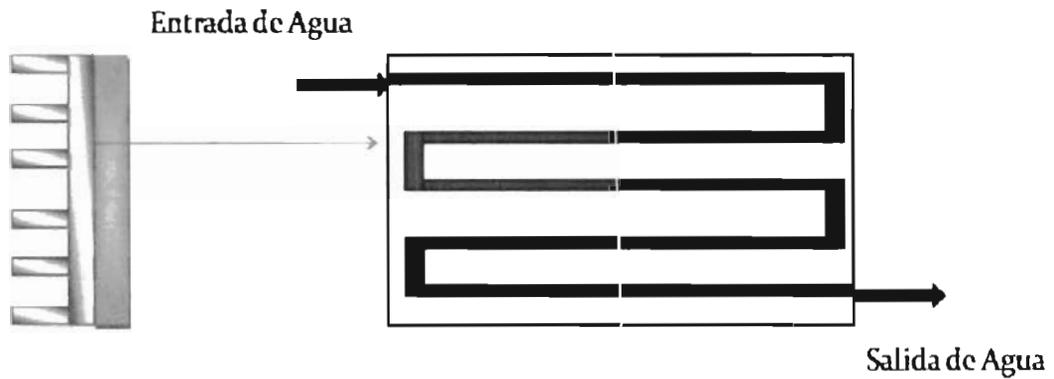


Figura 2.5 Diseño de disipación de calor

B) Peltier. Para disminuir la temperatura del electrolito se utilizo un elemento termoeléctrico como se muestra en la figura 2.6.

Performance Specifications

Hot Side Temperature (°C)	25 °C	50 °C
Qmax (Watts)	73	82
DeltaTmax (°C)	67	74
I _{max} (Amps)	8.5	8.45
V _{max} (Volts)	14.4	16.1
Module Resistance (Ohms)	1.488	1.700

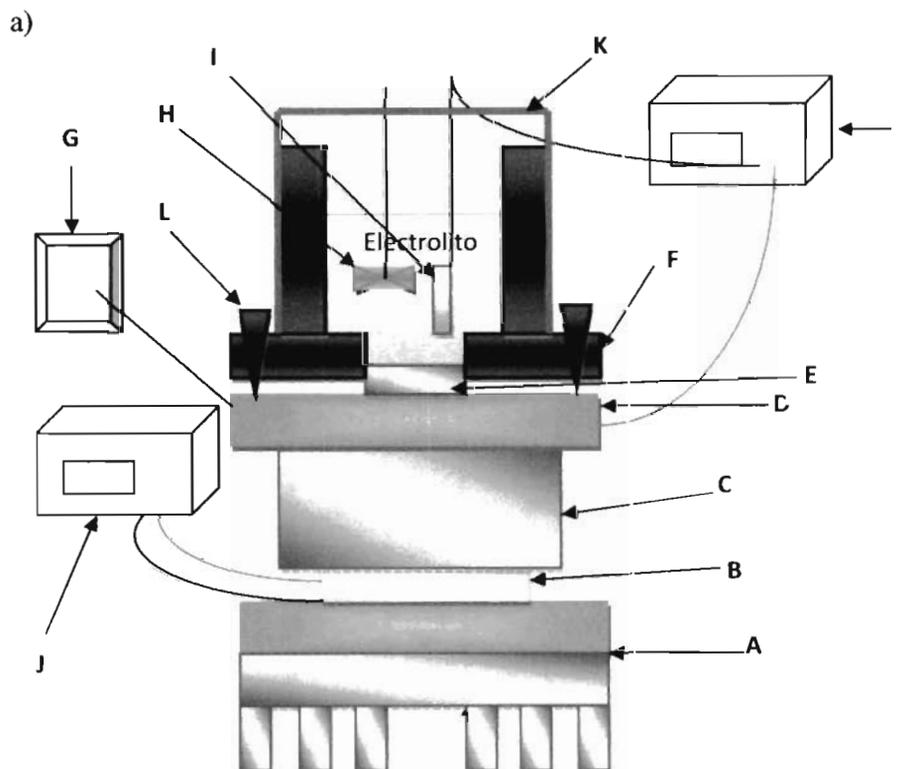


Figura 2.6 Elemento termoeléctrico. Peltier

G) Control y Sensor de temperatura. Se utilizo un termopar tipo J para sensar la temperatura de la solución electrolítica y un controlador de temperatura E5CJ marca Omron.

Después de realizar unas pruebas con el primer sistema de anodizado electro - químico se encontraron algunos problemas. Se observo que la solución de electropulido atacaba el nylamid de la celda electro - química, aunado a esto la posición horizontal de la celda provocaba acumulación de burbujas en la superficie de la muestra de aluminio, posterior al inicio del primer proceso de anodizado, se observo un incremento en la temperatura de la solución, lo cual fue seguido de la perforación de la muestra de aluminio.

Para resolver estos problemas se fabricó otro sistema de anodizado electro-químico, con la configuración que muestra en la figura 2.7.



b)

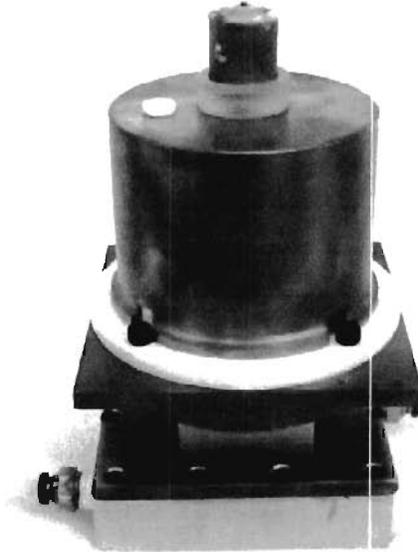


Figura 2.7. Sistema de anodizado electro-químico, en orientación vertical. a) Esquema del sistema, b) Imagen del sistema real.

Los componentes del segundo sistema de anodizado son básicamente los mismos descritos en el primer sistema. Las diferencias radican en la orientación vertical de la celda electroquímica, así como, el material de fabricación. La celda del primer sistema es hecha de nylamid, y la celda del segundo sistema es de teflón. Se fabrico la segunda celda de teflón debido a que se observo que la solución de electropulido atacaba el nylamid y por consiguiente contaminaba el proceso de oxidación anódica. Otras diferencias entre los sistemas uno (horizontal) y dos (vertical), son la ventana que tiene en la parte frontal el primer sistema no se encuentra en el segundo, en el segundo sistema la celda esta unida al

plato de cobre fijando entre ellas la muestra para manipular esta parte independientemente del sistema de enfriamiento, con dicha característica no se cuenta en el primer sistema.

Capítulo 3.

Experimentación

3.1 Síntesis de Nanoporos de alúmina

Para la síntesis de las estructuras porosas de alúmina se llevo acabo un largo proceso de doble anodizado [22]. Se desengrasó una ficha de aluminio de alta pureza (99.999%) con acetona en ultrasonido, después con isopropanol y posteriormente se limpio con una solución de HF/HNO₃/HCl/H₂O a una temperatura de 60°C durante aproximadamente 1 minuto. Se recoció la ficha de aluminio a 500°C durante 3 hrs en ambiente de H₂ (figura 3.1.a), en el proceso original que se lleva acabo en el Instituto Max Planck de Microestructuras Físicas en la ciudad de Halle (Alemania) el recocido se realiza en ambiente de nitrógeno, posteriormente se montó la muestra en la celda electro-química y se le aplicó un electro-pulido con una solución de HClO₄ + H₂O (figura 3.1.b) a voltaje de 20 V constante, se observa que la corriente inicial depende de la rugosidad inicial de la superficie de la muestra y disminuye a medida que la superficie se hace mas plana debido al electropulido. Después del electropulido la superficie del aluminio tiene un aspecto brillante y se pueden apreciar los dominios cristalinos. Se enjuagó muy bien la ficha de aluminio y se llevó acabo el primer anodizado con 0.3 M de C₂H₂O₄ a 40V constantes

(figura 3.1.c). La corriente evoluciona como se describe en la fig. 2.2 donde el nivel constante de corriente de la zona IV es del orden de 1-3 mA. La temperatura del electrolito se mantuvo constante a 3°C. Después de 48 hrs se retiro la ficha de aluminio, El aspecto de la superficie es ahora blancuzco con apariencia aperlada o de nácar. Luego se enjuago con agua destilada en ultrasonido y se sumergió en una solución de $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ a 60°C durante 3- 4 hrs o bien durante de 8 a 12 hrs si la temperatura es 30°C, para retirar la alúmina del primer anodizado (Figura 3.1.d). La superficie recobra su apariencia brillante pero sin alcanzar el brillo obtenido después del electropulido. Se montó nuevamente la ficha en la celda electro-química y se realizó el segundo anodizado (figura 3.1.e) con los mismos parámetros del primero, Después del segundo anodizado se retiro la ficha de Al y se puso en una solución de H_3PO_4 1M a 30 °C para ajustar la apertura de los poros (figura 3.1.f).

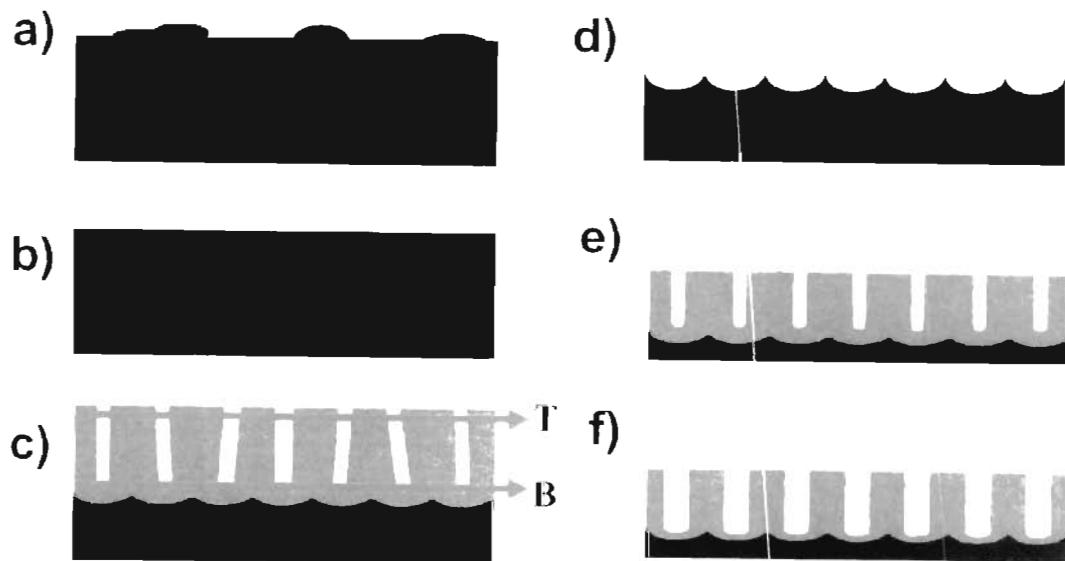


Figura 3.1 Proceso de Anodizado y sus Pretratamientos. a) Recocido a 500°C en ambiente de H_2 , b) Electropulido con $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, c) Primer anodizado por 48hrs con 0.3 M de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ a 40V, d) Disolución de alúmina remanente con $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ a 60°C , e) Segundo anodizado, f) Ajuste de apertura de poros con H_3PO_4 1M a 30°C .

Después del segundo anodizado si se desea obtener la membrana porosa de alúmina sin el substrato de Aluminio metálico se sigue el siguiente proceso:

1. Se cubre la superficie de la alúmina porosa con barniz de uñas.
2. Se sumerge la muestra en una solución de 100 ml de $\text{HCl} + 3.4$ gr de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 100$ ml de H_2O a una temperatura de $1-3^{\circ}\text{C}$. Este proceso debe hacerse bajo observación para detener el ataque en el momento adecuado. Cuando el aluminio se ha consumido cesa la producción de burbujas en la solución.

Capítulo 4.

Técnicas Experimentales de Caracterización

4.1 Microscopia de Fuerza Atómica

Esta microscopia permite obtener mapas topográficos de superficie de materiales aislantes, semiconductores y conductores. La AFM consiste en una punta de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ de largo y alrededor de $10\ \text{nm}$ de ancho [23]. Un detector mide la luz de un láser que incide sobre un cantiléver que se flexiona debido a la fuerza entre la punta y la superficie del material objeto del análisis. Esta señal es procesada por un software y convertida a imagen digital.

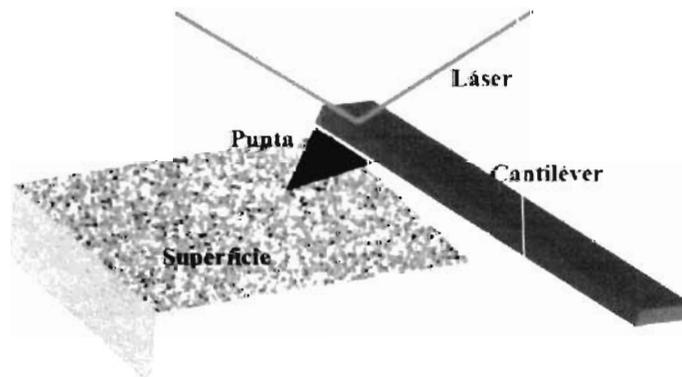


Figura 4.1 Esquema del funcionamiento básico de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

En su modo de contacto, la punta mantiene un contacto físico suave con la superficie de la muestra. La constante de resorte del cantiléver es menor que la constante de resorte efectiva entre los átomos de la muestra. Estas fuerzas son del orden de 10^{-9} N. Por medio de esta técnica de microscopia se pueden analizar una amplia gama de materiales (aislantes, semiconductores y conductores), pero su principal desventaja, es que debido al contacto de la punta con la superficie analizada, existe un desgaste de los materiales envueltos en el proceso de análisis, así como probables modificaciones en la superficie de la muestra por la carga electrostática que se provoca.

4.2 Fotoluminiscencia

Por medio de esta técnica de espectroscopia se puede estimar la brecha energética de un material semiconductor o la calidad cristalina del mismo. La espectroscopia de fotoluminiscencia como lo indican sus siglas en inglés PL (Photoluminescence), consiste en iluminar la muestra bajo estudio con una fuente de luz laser, con una energía mayor a la brecha de energía del material, creando de este modo pares electrón-hueco los cuales al decaer o des-excitarse producen la radiación luminiscente [24]. La luz se modula por un recortador de luz (chopper) a fin de emplear técnicas de detección sincrónica de la radiación luminiscente.

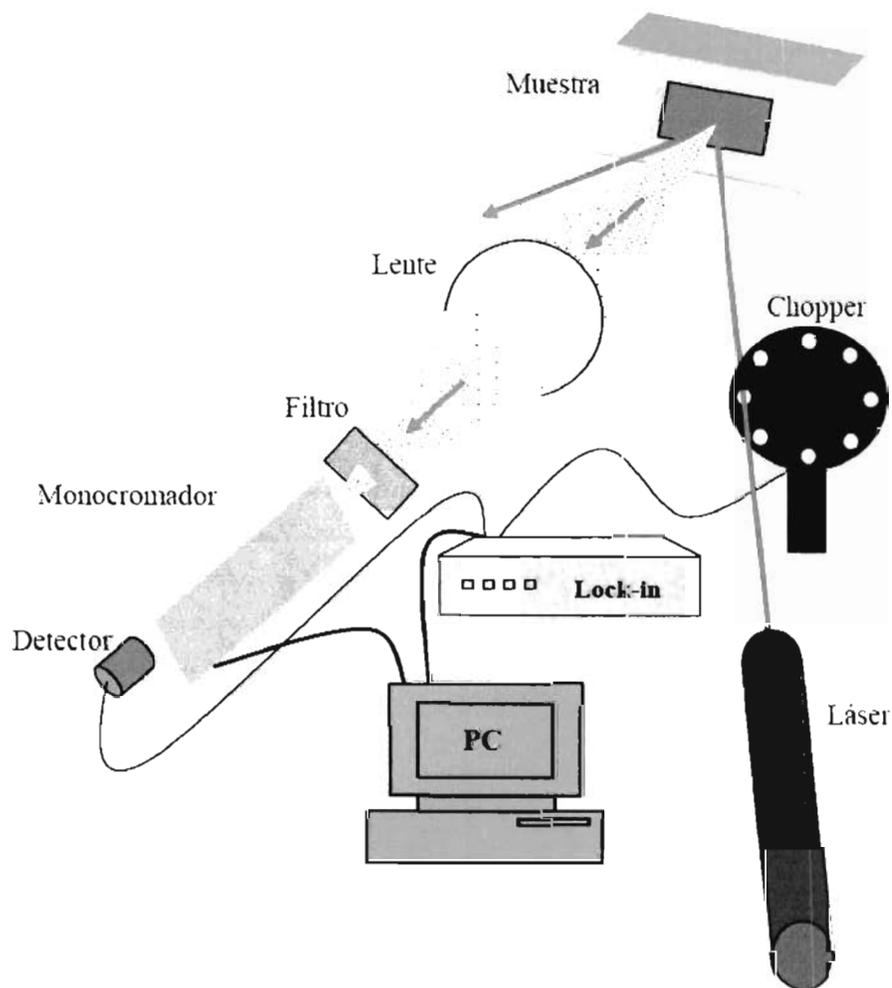


Figura 4.2 Sistema de fotoluminiscencia

La resultante de la modulación es colectada por un lente que focaliza la luz hacia el monocromador, para separar las longitudes de onda que emanan de la superficie de la muestra. La intensidad a la salida del monocromador, que esta modulada a la frecuencia del chopper, es alimentada a la entrada de un amplificador Lock-in, la salida es enviada a la computadora de control para su procesamiento.

Para monitorear diferentes corrimientos de las transiciones energéticas y visualizar bandas de energía fotoluminiscente que no son posibles de ver a temperatura ambiente, el arreglo experimental que muestra la figura 4.2 cuenta con un enfriador de Helio que permite hacer mediciones a diferentes temperaturas. Al existir una relación directa entre la temperatura y los procesos de captura, escape y recombinación de portadores.

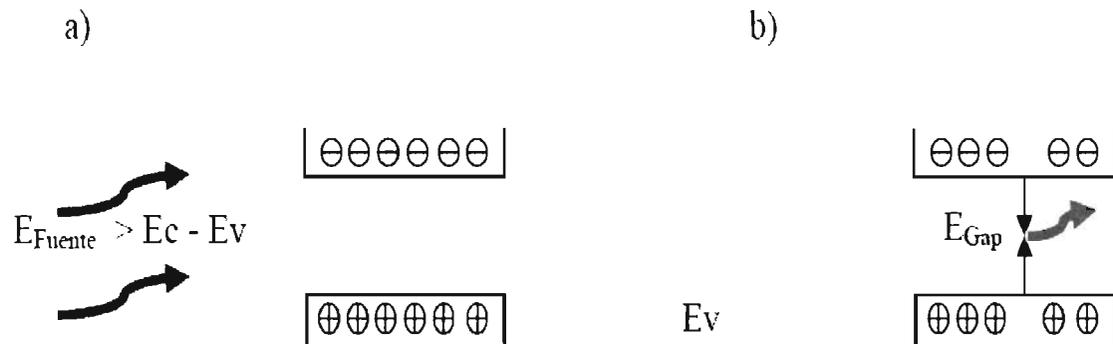


Figura 4.3 a) Excitación de la banda, b) Luminiscencia de la banda

La figura 4.3 muestra un proceso típico de excitación y luminiscencia que presentan los materiales semiconductores, y que es el principio de la técnica de caracterización de fotoluminiscencia.

Las mediciones de fotoluminiscencia se llevaron a cabo en las instalaciones del Centro de Investigación de Dispositivos Semiconductores de Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Las características del sistema de fotoluminiscencia utilizado son las siguientes:

- Laser de estado solido Violeta (407nm, 60mW) Marca B&W TEK.

- Monocromador de 50cm. Marca SCIENCETECH Mod. 9040, Rejilla 600lineas/mm.
- Fotodetector de Si-PbS Marca Electro optical Systems.
- Amplificador Lock-In Arca THORLABS Mod LIA100.

4.3 Microscopia de barrido electrónico

El microscopio de barrido electrónico de acuerdo a sus siglas en inglés (scanning electron microscope), es un tipo de microscopia electrónica que barre la superficie de la muestra en análisis con un haz de alta energía electrónica que realiza un barrido lineal [25]. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra produciendo señales que contienen información topográfica de la superficie de la muestra, composición y otras propiedades como conductividad eléctrica.

Las señales producidas por microscopia de barrido electrónico incluye electrones secundarios, electrones dispersados por la muestra, rayos X característicos, luminiscencia catódica, corriente del espécimen y electrones transmitidos. Todos estos tipos de señales requieren detectores especializados que usualmente no están presentes en un mismo sistema de microscopia de barrido electrónico. En nuestro caso se uso el modo más común de detección, para señales de electrones secundarios. Mediante esta técnica de barrido, se pueden alcanzar imágenes que revelan detalles alrededor de 1 a 5 nanómetros de tamaño. Debido al proceso por el cual son creadas las imágenes de microscopia de barrido electrónico, estas pueden tener la apariencia de tres dimensiones para la mejor comprensión de la estructura de la superficie de la muestra, esto gracias a la profundidad de campo de

interacción de los electrones con los átomos de la muestra. Se pueden alcanzar diferentes magnificaciones con la microscopia de barrido electrónico, desde 25x (equivalente a la magnificación de los mejores lentes portátiles) hasta alrededor de 250,000x (unas 250 veces mayor a los mejores microscopios ópticos). Este tipo de microscopia tiene la ventaja de ser un método de caracterización no invasiva para la muestra, al no existir contacto físico con el equipo de microscopia. Pero tiene la desventaja de que solo se pueden analizar muestras conductoras (semiconductores, conductores), por lo cual las muestras aislantes deben ser recubiertas antes del análisis con un material conductor (metales).

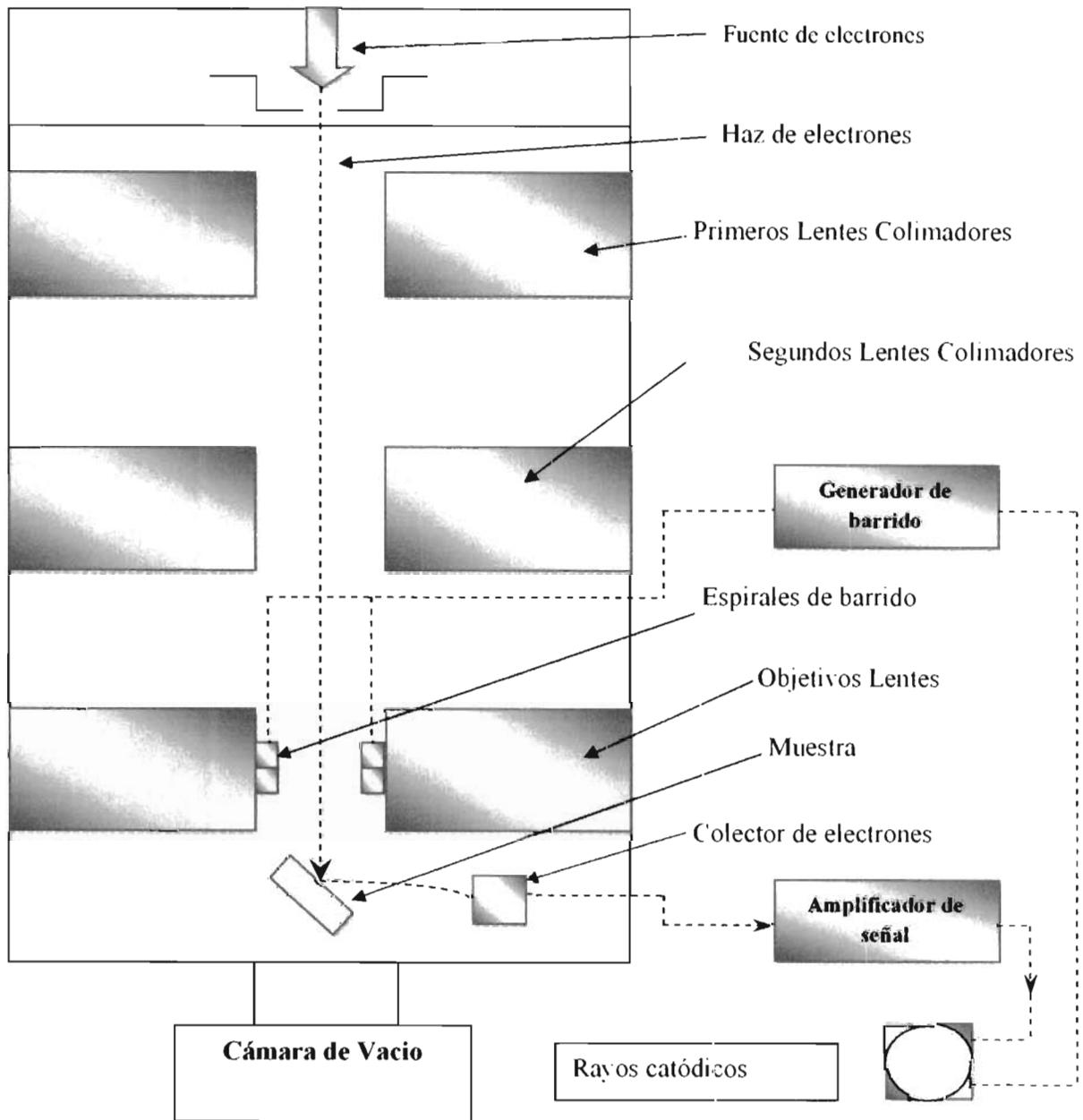


Figura 5.4 Representación esquemática de un sistema de microscopia de barrido electrónico (SEM).

Capítulo 5.

Resultados

5.1 Fotoluminiscencia

Por medio de la técnica de fotoluminiscencia se determinó el espectro de luminiscencia de la membrana porosa de alúmina a temperatura ambiente (figura 5.1). A esta temperatura el espectro de fotoluminiscencia presenta un pico de emisión en 505 nm, el cual está dentro del rango de 400–600 nm publicado por los grupos de Y. Du y C. M. Mo [26].

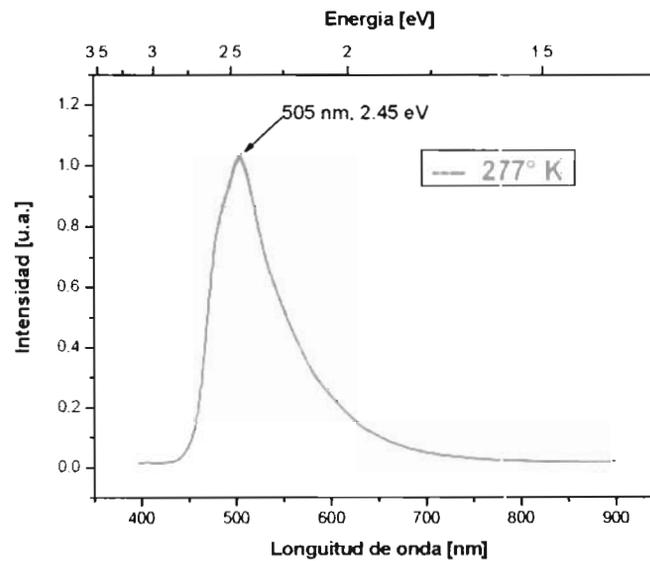


Figura 5.1 Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de una membrana porosa de alúmina.

De acuerdo al estudio realizado por los grupos de Y. Du y C. M. Mo [26], la fotoluminiscencia que presenta las estructuras porosas de alúmina es causada por vacancias ionizadas de oxígeno inmersas en la membrana porosa.

A fin de estudiar con mayor detalle las propiedades luminiscentes, se tomaron mediciones de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas en un rango de 27 a 277°K.

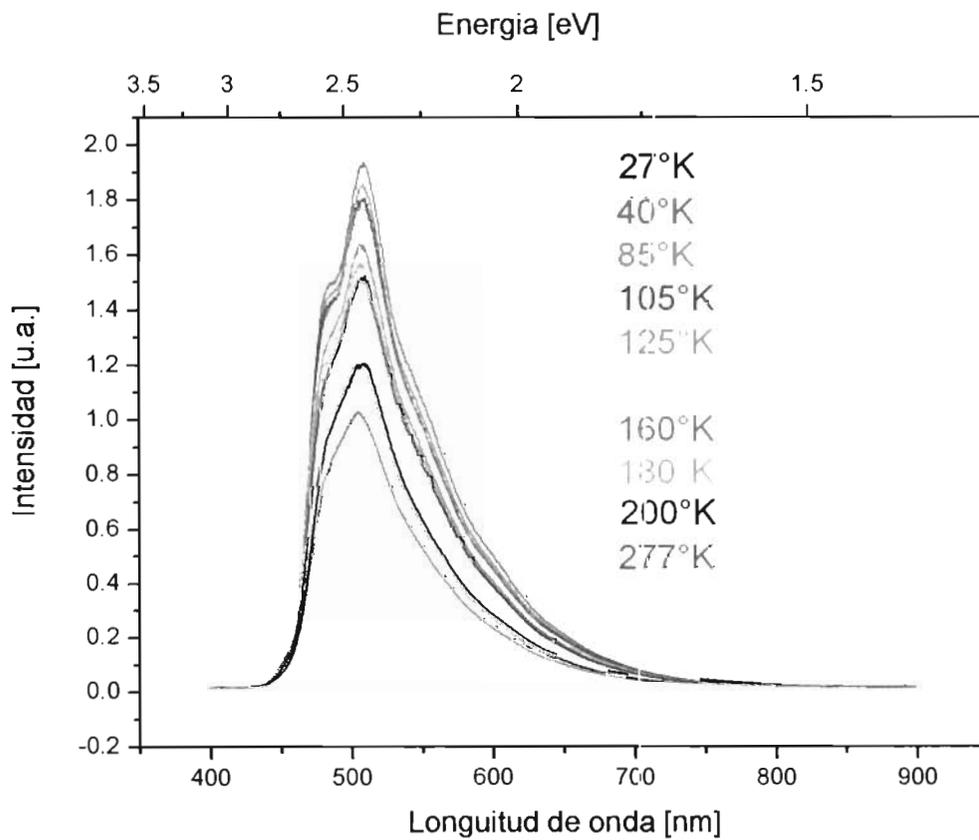


Figura 5.2 Espectros de fotoluminiscencia variando temperatura en un rango de 27 a 277°K de nanoporos de alúmina.

Los espectros muestran que conforme se disminuye la temperatura la intensidad se incrementa hasta alcanzar un máximo alrededor de 40°K, en este punto conforme la temperatura disminuye la intensidad decae hasta 27K. Este comportamiento anómalo se puede observar con mayor detalle en la figura 5.3.

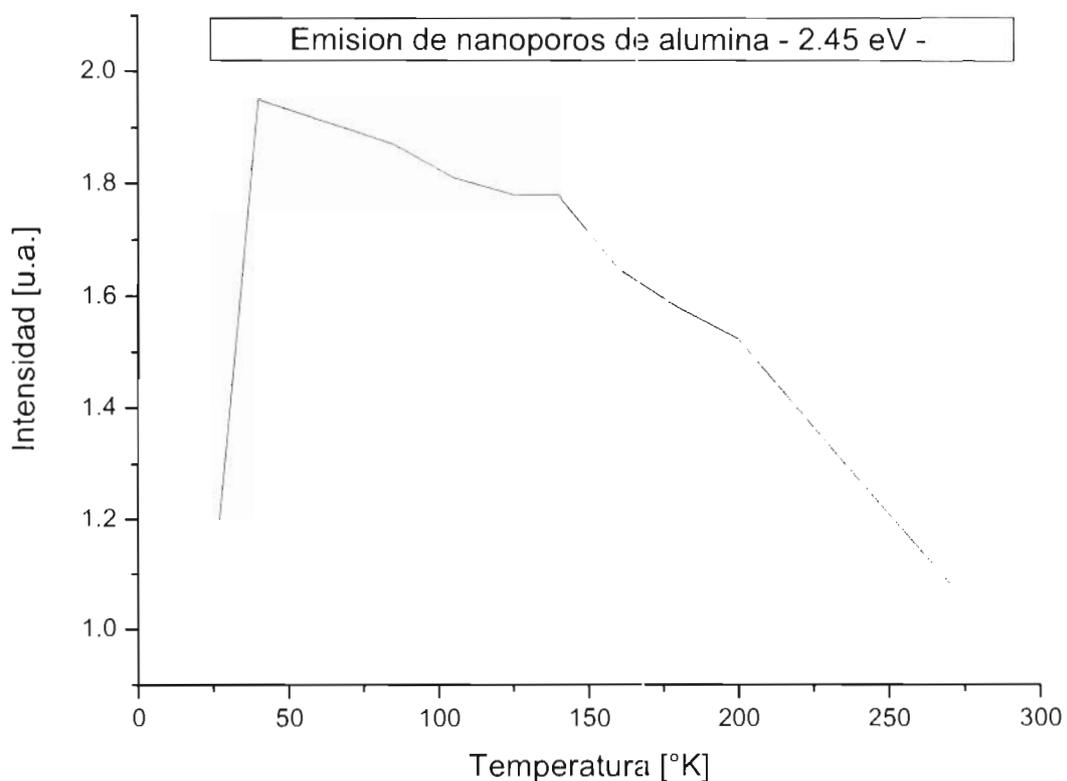


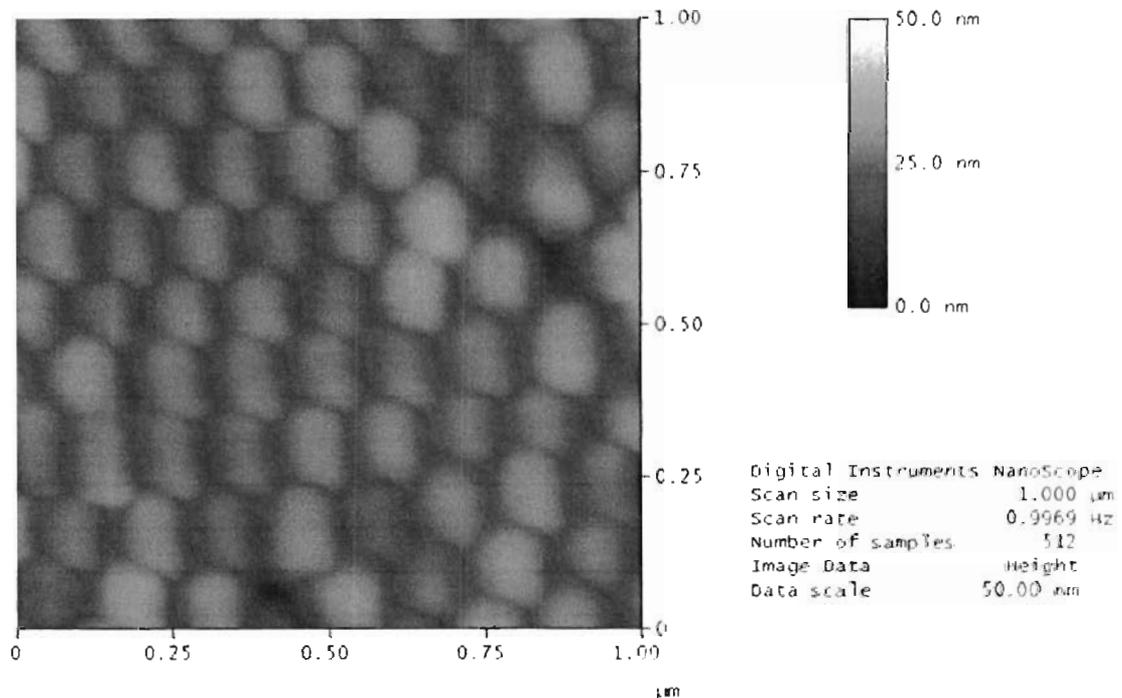
Figura 5.3. Grafica de intensidad contra temperatura de fotoluminiscencia de una membrana porosa de alúmina.

Diferentes materiales porosos han mostrado este tipo de comportamiento inusual de fotoluminiscencia. De acuerdo a K. Murayama y S. Miyasaki [27], en silicio poroso, este cambio abrupto de intensidades a bajas temperaturas se atribuye a centros ópticos activos, que absorben parte de la emisión y que son estables a bajas temperaturas.

5.2 Microscopia de fuerza atómica

Se tomaron fotografías por microscopia de fuerza atómica (AFM) de una membrana porosa de alúmina antes de retirar el óxido de aluminio remanente sobre los poros, ver figura 5.4.

a)



b)

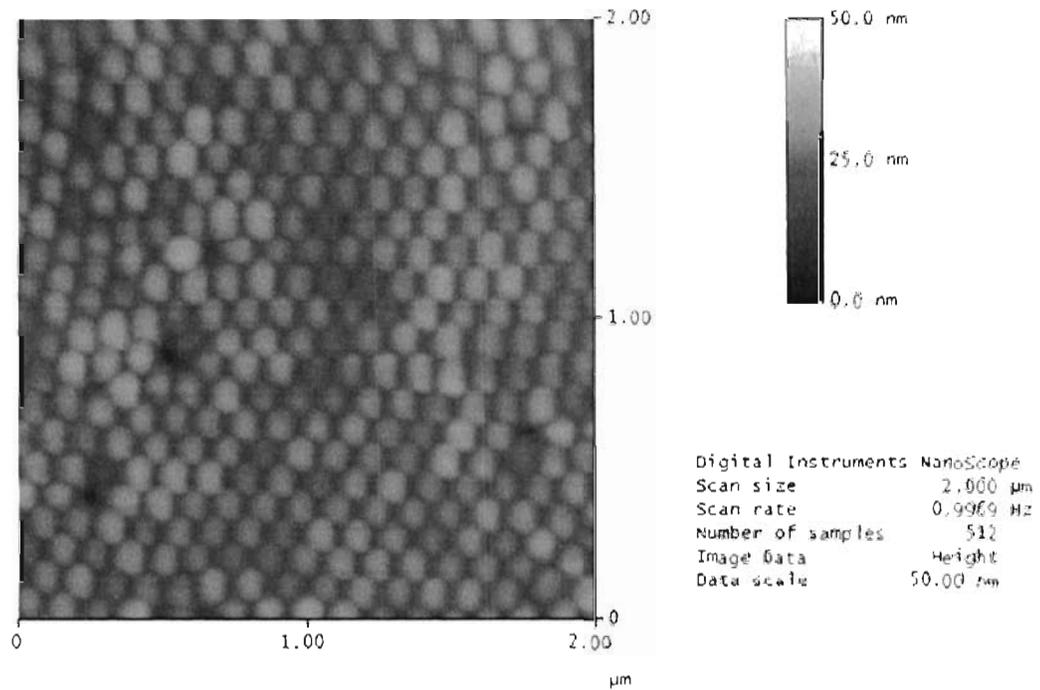


Figura 5.4 Imágenes de AFM, membrana porosa de alúmina antes del ataque de disolución de oxido.

Las imágenes muestran una distribución de poros hexagonal con una distribución de tamaño uniforme. Dichos poros se observan recubiertos por alúmina y se calcula que tienen un tamaño aproximado de 125 nm como se muestra en la figura 5.5.

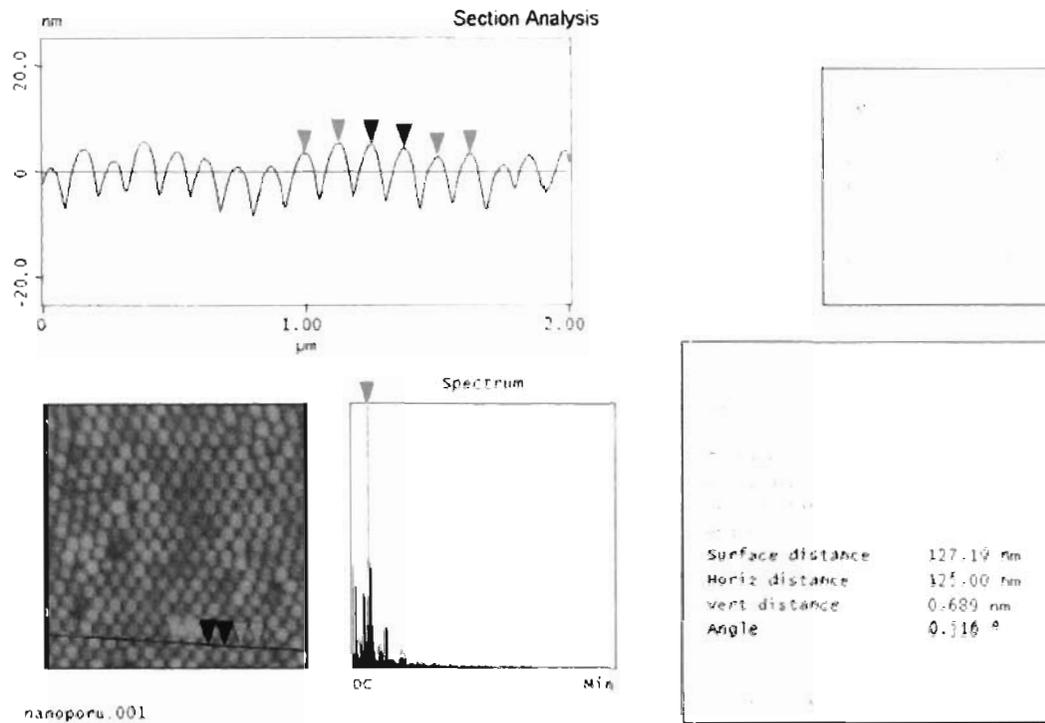


Figura 5.5. Análisis de periodicidad de la superficie de alúmina porosa

5.3 Microscopia de barrido electrónico (SEM)

Por medio de microscopia de barrido electrónico (SEM) se analizó la muestra de alúmina porosa, mostrada en las imágenes de AFM anteriores.

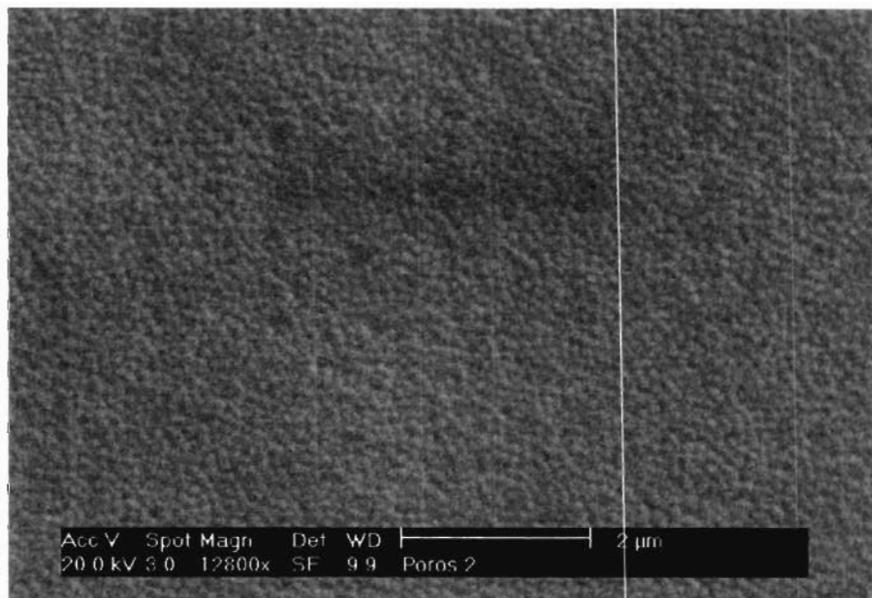
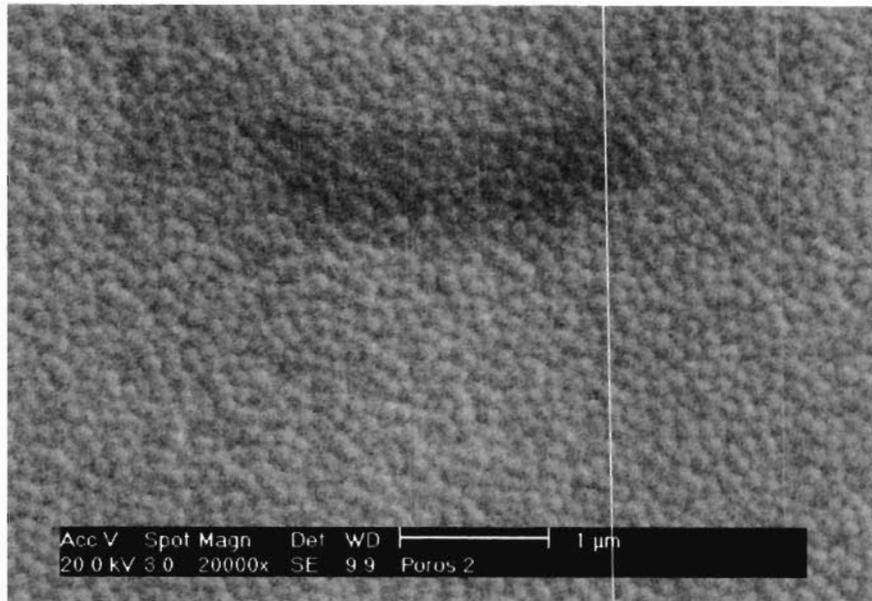


Figura 5.6. Imágenes de SEM de las estructuras porosas de alúmina

Las imágenes de SEM mostradas en la figura 5.6 muestran un arreglo periódico, como lo mostraba con anterioridad las imágenes de AFM de la figura 5.4.

Capítulo 6

Conclusiones

Durante el presente trabajo se desarrollo un sistema de anodizado electro-químico con las siguientes características:

1. Diseño y fabricación de una celda electro-química
2. Sistema de enfriamiento con control de temperatura
3. Cubierta de cobre con motor agitador
4. Fuente de voltaje fijo para alimentación de anodizado
5. Fuente de alimentación de elemento termoelectrico y agitador

1. Celda electro – química. Se realizo una primera versión de la celda electro – química en posición horizontal utilizando nylamid para su fabricación, se le diseño una ventana en la parte frontal de la celda, la cual se encontraba al mismo nivel de la posición de la muestra. Después de realizar las primeras pruebas se observo que la solución de electropulido utilizado en el proceso atacaba la celda de nylamid, la geometría de la posición de la celda (horizontal), ayudaba a la acumulación de burbujas en la superficie de la muestra. Debido a estos problemas se presentaba un incremento abrupto de temperatura que provocaba la perforación de las muestras de aluminio. Por lo cual, se procedió a la fabricación de otra celda con teflón en posición vertical y sin ventana, este

ultimo diseño tuvo la ventaja de poder transportar independientemente del resto del sistema la muestra montada entre un plato de cobre y la celda electro – química.

2. Sistema de enfriamiento. Se diseño un sistema de enfriamiento con flujo de agua que pasa por un radiador diseñado entre una placa de cobre y una placa de aluminio con aletas de disipación.

3. Motor agitador. Se regulo por medio de un arreglo de resistencias un motor agitador alimentado con una fuente fija de 5 V, para obtener la velocidad deseada de agitación

El diseño, fabricación y calibración del sistema de anodizado electro – químico se llevo acabo de inicio a fin, en las instalaciones del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, durante el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Se obtuvieron las primeras membranas porosas de alúmina, con un diámetro aproximado de poros de 125nm, se realizo caracterización de estructural para determinar su calidad amorfa. Las propiedades ópticas se analizaron mediante la técnica de fotoluminiscencia obteniendo luminiscencia alrededor de 505 nm. (2.45 eV), variando temperatura en el rango de 27 a 277 K. Dicha emisión a sido reportada con anterioridad, atribuyéndolo a vacancias de oxigeno ionizadas e impurezas oxálicas.

En resumen, se implemento el equipo necesario para la síntesis de nanoporos de alúmina, un material con una amplia gama de aplicaciones y gran potencial como patrón para la fabricación de diversos nanocompuestos.

Bibliografía

- [1] Yu-Ming Lin, Mildred S. Dresselhaus and Jackie Y. Ying “Fabrication, structure and transport proprieties of nanowires”, Chemical Engineering, Vol. 27, 167-203 (2000).
- [2] N. P. Fedotiev, S. Y. Grilijes, “Electropulido y anodización de metales”, Cap. 8, pág. 188.
- [3] A. Günterchulze and G. Bets “Electrolytic condensers”, Oborongiz (1938).
- [4] T. Z. Rummel “Für Physik”, No. 7-8 (1936).
- [5] H. Fisher “Angewandte chemie”, No. 30 (1936)
- [6] A. G. Samartev “Oxide Coatings on Metals”, Akad. Nauk., SSSR (1944).
- [7] G. V. Akimov, N. D. Tomashov and Tyukina, “Zhur. Obshch. Khim.”, No. 9-10 (1942).

- [8] N. D. Tomashov and M. N. Tyukina “Investigations into the corrosion of metals”, Akad. Nauk. SSSR, Vol. I (1951).
- [9] N. D. Tomashov and A. B. Byasobzheskiy “Investigations into the corrosion of metals”, Akad. Nauk. SSSR, Vol. I (1951).
- [10] P. D. Dankov, D. V. Ignatov and N. A. Shishakov “Electronographic investigations of oxide and hydroxide films of metals”, Akad. Nauk. SSSR (1953).
- [11] G. V. Akimov, N. D. Tomashov and M. N. Tyukina “Accelerated methods of protecting parts against corrosion”, Akad. Nauk. SSSR (1946).
- [12] V. O. Krenig and R. S. Ambarstsumyan “Corrosion of metals in aircrafts”, Oborongiz (1941).
- [13] G. M. Badalyan “The protection of metals by phosphate and oxide coatings”, Sudpromgiz (1952).
- [14] A. N. Tumanov and N. A. Makarov “The corrosion and protection of aluminum alloys”, Oborongiz (1949).

- [15] S.S. Gutin “Zhur. Tekhn. Fiz”, Vol. 3, No. 8 (1933).
- [16] N. P. Fedotiev, S. Y. Grilijes, “Electropulido y anodización de metales”, Cap. 9, págs. 211-224.
- [17] N. P. Fedotiev, S. Y. Grilijes, “Electropulido y anodización de metales”, Cap. 10, págs. 241-253.
- [18] Hideki Masuda and Kenji Fukuda “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina”, Science, Vol. 268, No. 52, pp. 1466-1468 (1995).
- [19] G. E. Thompson and G. C. Wood “Porous anodic film formation on aluminum”, Nature, Vol. 290, pp. 230-232 (1981).
- [20] R. C. Furnfaux, W. R. Rigby and A. P. Davidson “The formation of controlled porosity membranes from anodically oxidized aluminum”, Nature, Vol. 337, pp. 147-149 (1987).
- [21] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky “Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminum”, J. Phys. D, Vol. 25, pp. 1258-1263 (1992).

- [22] O. Jessenky, F. Müller and U. Gösele “Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina”, Applied Physics Letters, Vol. 72, pp. 1173-1175 (1998).
- [23] P. E. Russell “Atomic Force Microscopy (AFM) and related microscopy techniques and applications: a Tutorial”, Microsc. Microanal. B, Vol. (13), pp. 948-949 (2007).
- [24] D. R. Vis “Luminescence of solids”, Plenum Press (1998).
- [25] The ASM committee on fractography by electron microscopy “The scanning electron microscope and its application to fractography”, pp. 49-53.
- [26] Y. Du, W. L. Cai, C. M. Mo and J. Chen “Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays”, Applied Physics Letters, Vol. 74, No. 20, pp. 2951-2953 (1999).

[27] K. Murayama, S. Miyazaki and M. Hirose “Reabsorption of visible luminescence in porous Si”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, pp. 3310-3313 (1994).