

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIRIQUÍ

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

ESCUELA DE FÍSICA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ÓPTICAS EN NANOHILOS DE
ÓXIDO DE ESTAÑO PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO SENSOR DE
GASES**

ASESOR

ARMANDO GONZÁLEZ

CO-ASESOR

ILDEMÁN ABREGO CASTILLO

POR

BRANDON ESPINOSA

CÉDULA:

4-772-1855

**TRABAJO DE GRADUACIÓN PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
LICENCIATURA EN FÍSICA**

PANAMÁ, 2024

DEDICATORIA

A Dios, por haberme dado la vida y llenarme de fortaleza para superar los obstáculos y dificultades sin perder la dignidad ni desfallecer en el intento.

A mi madre, padrino y tías, por enseñarme con su ejemplo el verdadero valor de la vida y cuyo sacrificio y apoyo incondicional han sido pilares fundamentales para llegar a convertirme en la persona que soy hoy.

Gracias a ustedes he logrado culminar con éxito esta etapa de formación académica y me siento profundamente agradecido por haberme brindado su amor y sabiduría para alcanzar esta meta.

Agradecimiento

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi madre y mi tía Lorena, cuyo amor, apoyo y sacrificio incondicional me han permitido alcanzar este logro. Sin su constante aliento y comprensión, este proyecto no habría sido posible.

Agradezco de manera especial al Ingeniero Ricardo Sanjur y a Matilde Rojas por su invaluable apoyo profesional. Su guía ha sido fundamental para la realización de este trabajo.

Al Profesor Ildelmán Abrego y la profesora Gricelda Bethancourt, le debo un sincero agradecimiento por su orientación y ayuda a lo largo de toda la investigación. Su dedicación y compromiso fueron cruciales para el éxito de este proyecto, además de que todas sus enseñanzas también fueron de ayuda para desenvolverme en la vida profesional.

No puedo dejar de mencionar al Profesor Eleicer Chin, magister Héctor Miranda y mi asesor Armando Gonzalez quienes brindaron su ayuda incondicional en cada etapa del proceso. Su generosidad y disposición para asistir en cualquier momento han sido de gran apoyo para mí.

A todos ustedes, gracias por creer en mí y por acompañarme en este viaje académico. Sus contribuciones y apoyo han sido esenciales para la culminación de esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	12
ABSTRACT	13
CAPITULO I. MARCO INTRODUCTORIO 14	
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1 Aspectos generales del problema.....	14
1.1.1 Antecedentes	5
1.1.2 Estructura de la tesis.....	6
1.2 Hipótesis.....	7
1.3 Objetivos generales	7
1.4 Objetivos específicos.....	8
1.5 Alcance del Trabajo.....	8
1.6 Limitaciones.....	9
1.7 Justificación	10
CAPITULO II. MARCO TEORICO 11	
2.1 Características del Aluminio.....	11
2.2 Características y tipos de Óxidos	12
2.3 Descripción del óxido de aluminio.....	13
2.3.1 Aplicaciones del Óxido de Aluminio (Al_2O_3).....	15
2.4 Anodización y formación de poros	16

2.4.1 Anodización.....	16
2.4.2 Formación de poros	19
2.4.3 Estructura del Oxido de Aluminio Anodizado.....	23
2.4.4 Características del oxido de estaño	24
2.5 Oxido de metales como sensores	25
2.5.1 Oxido de aluminio como sensor.....	25
2.5.2 Oxido de estaño como sensor	26
2.5.3 Electrodeposición	28
2.6 Técnicas de caracterización	29
2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	29
2.7 Propiedades ópticas y Espectroscopia Ultravioleta visible	31
2.7.1 Propiedades ópticas	31
2.7.2 Relación de las propiedades ópticas y índice de refracción.....	32
2.7.3 Espesor de la muestra.....	34
2.7.4 Espectroscopia Ultravioleta visible	36
2.7.5 Transmitancia y Absorbancia	38
2.7.6 Reflectancia Difusa	39
2.7.7 Diferencias entre la reflectancia difusa y especular.....	40
2.7.8 Modelo Tauc-Lorentz Oscillator	41
2.8 Espectroscopía de Impedancia Eléctrica	43
2.8.1. Modelos Físicos y Circuitos Equivalentes	48
2.8.2 Diagramas	49

CAPITULO III. MATERIALES Y METODOS	52
3.1 Preparación de las muestras	52
3.1.1 Tratamiento Térmico	53
3.1.2 Preparación de la Solución de pulido químico	54
3.1.3 Pulido químico	55
3.2 Anodizado	56
3.2.1 Preparación de Ácido oxálico 0.3 M	56
3.2.2 Primer Anodizado	57
3.2.3 Preparación de la solución de decapado	58
3.2.4 Decapado	60
3.2.5 Segundo Anodizado	60
3.2.6 Adelgazamiento de capa barrera	61
3.3 Preparación y Electrodeposición	61
3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	64
3.5 Espectroscopia ultravioleta visible (US-V)	65
3.6 Espectroscopia de impedancia	67
3.7 Prueba sensoras	68
CAPITULO IV. RESULTADOS	73
4.1 Primer y segundo anodizado	73
4.2 Afinamiento	76
4.4 Electrodeposición de óxido de estaño	77
4.3 Morfología	80

4.4 Espectroscopia por ultravioleta visible	88
4.5 Espectroscopia de impedancia	96
4.6 prueba sensora	101
CAPITULO V. CONSIDERACIONES FINALES	104
5.1 Conclusiones	104
5.2 Recomendaciones	106
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
ANEXOS	114
Anexo 1	114
Anexo 2	115
Anexo 3	116

INDICE DE TABLAS

TABLA 2.1 <i>Propiedades del óxido de aluminio(Al_2O_3)</i>	14
TABLA 2.2 <i>Propiedades generales del SnO_2 (condiciones estándar a 25 °c/100 kpa)</i>	24
TABLA 2.3 <i>Tabla de los gases sensibles al oxido de estaño (SnO_2)</i>	27
TABLA 3.1 <i>Parámetros de control en el proceso de electrodeposición</i>	62
TABLA 4.1 <i>Datos de los anodizados a diferentes voltajes</i>	76
TABLA 4.2 <i>Lista de parámetros indicadores de la geometría de las películas de AOO</i>	87
TABLA 4.3 <i>Reflexión especular en porcentaje de las muestras</i>	91
TABLA 4.4 <i>Datos de los ajustes de la muestra</i>	95
TABLA 4.5 <i>Plantilla a 20v en el segundo anodizado sin estaño y la plantilla con deposición de SnO_2, (5 min de deposición y 15 V_{ac})</i>	99
TABLA 4.6 <i>Plantilla a 40v en el segundo anodizado sin estaño y la plantilla con deposición de SnO_2 (5 min de deposición y 15 V_{ac})</i>	99
TABLA 4.7 <i>Plantilla a 60v en el segundo anodizado sin estaño y la plantilla con deposición de SnO_2 (5 min de deposición y 15 V_{ac})</i>	99

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 <i>Estructura del aluminio en forma de corindón.....</i>	15
FIGURA 2.2 <i>Celda electrolítica del anodizado</i>	17
FIGURA 2.3 <i>Representación esquemática del movimiento y dirección de los iones y de la disolución del óxido en una solución ácida.....</i>	20
FIGURA 2.4 <i>Esquema del proceso de anodizado.....</i>	21
FIGURA 2.5 <i>Diagramas esquemáticos representativos y micrografías sem reales ..</i>	22
FIGURA 2.6 <i>Estructura del oxido de aluminio.....</i>	23
FIGURA 2.7 <i>Esquema de elementos que intervienen en la electrodeposición</i>	28
FIGURA 2.8 <i>Esquema que muestra los principales componentes de un sem</i>	29
FIGURA 2.9 <i>Reflexión y transmisión de un rayo de luz.....</i>	33
FIGURA 2.10 <i>Esquema de la espectrofotometría ultravioleta visible</i>	37
FIGURA 2.11 <i>Representación del vector de impedancia en el plano complejo</i>	47
FIGURA 2.12 <i>Representación gráfica del diagrama de nysquit.....</i>	50
FIGURA 2.13 <i>Representación gráfica del diagrama de bode</i>	51
FIGURA 3.1 <i>Lámina y plantillas de aluminio.</i>	52
FIGURA 3.2 <i>Limpiadores ultrasónicos.</i>	53
FIGURA 3.3 <i>Mufla mklab.</i>	54
FIGURA 3.4 <i>Porta muestra de teflón sumergido en ácido sulfúrico.....</i>	55
FIGURA 3.5 <i>Proceso de pulido químico.....</i>	56

FIGURA 3.6 <i>Esquema del porta muestra.</i>	57
FIGURA 3.7 <i>Sistema de porta-muestras para el anodizado.</i>	58
FIGURA 3.8 <i>Proceso de decapado.</i>	60
FIGURA 3.9 <i>Equipo experimental de anodización.</i>	61
FIGURA 3.10 <i>Proceso de electrodeposición.</i>	63
FIGURA 3.11 <i>Microscopio electrónico de barrido.</i>	65
FIGURA 3.12 <i>Espectrofotómetro ultravioleta.</i>	66
FIGURA 3.13 <i>Esquema de la muestra preparada con sus electrodos.</i>	67
FIGURA 3.14 <i>Montaje del software labview con equipo de impedancia.</i>	68
FIGURA 3.15 <i>Arreglo experimental para la prueba sensora.</i>	69
FIGURA 3.16 <i>Multímetro keithley.</i>	69
FIGURA 3.17 <i>Sistema utilizado para realizar la prueba sensor.</i>	70
FIGURA 4.1 <i>Grafica de la corriente en función del tiempo.</i>	74
FIGURA 4.2 <i>Graficas de afinamiento.</i>	77
FIGURA 4.3 <i>Graficas de deposición de estaño.</i>	79
FIGURA 4.4 <i>Muestras de óxido de aluminio con deposición de estaño.</i>	80
FIGURA 4.5 <i>Forma ordenada en panel.</i>	81
FIGURA 4.6 <i>Microscopia electrónica de barrido (sem) para las tres plantillas de óxido de aluminio nanoporoso.</i>	82
FIGURA 4.7 <i>Grafica del diámetro de los poros y la distancia entre poros en función del voltaje de anodización.</i>	86

FIGURA 4.8 <i>Medida del espesor de la capa porosa.</i>	86
FIGURA 4.9 <i>Reflexión de muestras anodizadas a 20, 40 y 60 v.</i>	88
FIGURA 4.10 <i>Grafica de espectro de reflexión de las muestras aquí estudiadas.</i>	90
FIGURA 4.11 <i>Ajuste de la reflexión con el software reffit.</i>	92
FIGURA 4.12 <i>Índice de refracción.</i>	93
FIGURA 4.13 <i>Circuito equivalente para las tres plantillas con y sin dióxido de estaño (sno₂)</i>	96
FIGURA 4.14 <i>Diagrama de las plantillas y la deposición de la misma cantidad de sno₂.</i>	97
FIGURA 4.15 <i>Diagrama de nyquist y bode para las plantillas sin deposición de sno₂ y con sno₂.</i>	98
FIGURA 4.16 <i>Diagrama de los circuitos rc en la muestra.</i>	100
FIGURA 4.17 <i>Grafica de las respuestas capacitivas.</i>	102
ANEXOS 2 <i>Método de Tauc-Lorentz oscillator</i>	1155

RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudian y desarrollan las películas nanoporosas de óxido de aluminio (Al_2O_3) con deposición de estaño, utilizando la combinación de dos técnicas electroquímicas denominadas anodizado en dos pasos y electrodeposición. Las plantillas nanoporosas de (Al_2O_3) se prepararon utilizando láminas de aluminio al 99,95% de pureza por la técnica de anodizado en dos pasos en una solución de ácido oxálico 0,3 M (molar). Se obtuvieron diámetros de poros ($14,58 \pm 2,77$), ($24,28 \pm 3,55$) y ($36,99 \pm 6,99$) nanómetros correspondientes a 20 V, 40 V y 60 V en la segunda etapa de anodización con dos (2) horas de anodizado. Sobre estos poros se introdujo estaño por deposición electroquímica y luego fueron tratada térmicamente en un ambiente de oxígeno a 500 °C durante 5,0 horas para luego estudiar sus propiedades ópticas por espectroscopia UV-Vis con la cual encontramos el índice de refracción (1,29) y espesor de la muestra ($2,03 \mu\text{m}$) a través de la técnica de juste utilizando el modelo Tauc – Lorenzt Oscillator. Este espesor fue comparado por el obtenido por el microscopio óptico dando como resultado $1,88 \mu\text{m}$. Posteriormente se obtuvieron mediciones de espectroscopia de impedancia presentando los diagramas de Nyquist y Bode que muestran los circuitos equivalentes para las muestras antes mencionadas. Las pruebas sensoras en la presencia de vapor de agua, revelaron que, a medida que los diámetros de los nanotubos aumentan disminuye de manera exponencial la respuesta sensora.

PALABRAS CLAVES: Anodizado, nanoporos, nanotubos, espectroscopia, uv-visible, espectroscopia de impedancia, electrodeposición, afinamiento, reflexión.

ABSTRACT

In this research work, nanoporous aluminum oxide (Al_2SO_3) films with tin deposition are studied and developed using the combination of two electrochemical techniques called two-step anodizing and electrodeposition. The nanoporous (Al_2O_3) templates were prepared using 99.95% pure aluminum sheets by the two-step anodizing technique in a 0.3 M (molar) oxalic acid solution. Pore diameters ($14,58 \pm 2,77$), ($24,28 \pm 3,55$) and ($36,99 \pm 6,99$) nanometers corresponding to 20 V, 40 V and 60 V were obtained in the second anodization stage with two (2) hours of anodizing. Tin was introduced into these pores by electrochemical deposition and then they were thermally treated in an oxygen environment at 500 °C for 5.0 hours to then study their optical properties by U-Vis spectroscopy with which we found the refractive index (1.29) and thickness of the sample (2.03 μm) through the fitting technique using the Tauc - Lorenzt Oscillator model. This thickness was compared with that obtained by the optical microscope, resulting in 1.88 μm . Subsequently, impedance spectroscopy measurements were obtained, presenting the Nyquist and Bode diagrams that show the equivalent circuits for the samples. The sensor tests in the presence of water vapor revealed that, as the diameters of the nanotubes increase, the sensor response decreases exponentially.

KEY WORDS: Anodized, nanotubes, uv-visible, tuning, spectroscopy, impedance spectroscopy, nanoporous, reflection.

CAPITULO I. MARCO INTRODUCTORIO

Este capítulo introductorio tiene varios propósitos. Primero, presenta un panorama general que contextualiza el estudio. Luego, explica la justificación e importancia del problema de investigación abordado. A partir de esto, se plantea la hipótesis de trabajo que guiará el estudio. Después, se definen los objetivos generales y específicos que se busca alcanzar con la investigación. Finalmente, se describe la estructura general de la tesis, lo que permitirá comprender mejor la organización y contenidos que se desarrollarán.

1. Introducción

1.1 Aspectos generales del problema

La nanotecnología ha despertado un creciente interés en la comunidad científica debido a su capacidad para desarrollar una amplia variedad de nanomateriales con aplicaciones en diversos sectores industriales (Bruera, 2020). Esta disciplina se enfoca en la manipulación de la materia a escala casi atómica, lo que abre nuevas posibilidades en la creación de estructuras, materiales y dispositivos innovadores (Mendoza-Uribe, 2007). Entre los materiales utilizados en la nanotecnología, el óxido de aluminio anodizado destaca por su versatilidad, economía y amplias aplicaciones (Schwirn, 2008). Durante el proceso de anodización de este óxido, se pueden formar capas de distintos espesores y porosidades en su superficie, según el tipo de anodización empleada. Estas capas de óxido poseen propiedades de resistencia a la corrosión y mejoran las características superficiales del aluminio (Serebrennikova, 1996). El anodizado del óxido de aluminio es un ejemplo de cómo la nanotecnología aprovecha materiales comunes para crear nanoestructuradas con propiedades únicas (Masuda, 1995). Una técnica particularmente interesante es utilizar el óxido de

aluminio anodizado como plantilla para la deposición de óxido metálicos en sus poros, obteniendo así estructuras con propiedades destacadas, como la fabricación de sensores, técnicas como estas han generado impacto en múltiples sectores industriales, como la medicina, los productos de consumo, la energía, entre otros (Lee, 2014). En este contexto, la nanotecnología se revela como un campo de investigación que aprovecha el potencial del óxido de aluminio anodizado para generar nanoestructuradas con propiedades singulares y una amplia gama de aplicaciones industriales.

En el marco de nuestra investigación, hemos utilizado el óxido de aluminio anodizado como plantilla para la deposición de óxido de estaño, lo que nos ha permitido estudiar sus características morfológicas, eléctricas y ópticas. El proceso de anodización se emplea para mejorar las propiedades superficiales del aluminio, mediante la formación de una capa de óxido duro conocida como barrera de óxido anódico. La deposición de óxido de estaño en las plantillas de óxido de aluminio anodizado nos ha brindado nanoestructuradas con propiedades atractivas, especialmente en la fabricación de sensores de humedad (Wu, 2013). Además, diversos estudios indican la alta sensibilidad del óxido de aluminio anodizado, lo que lo convierte en un material prometedor para la fabricación de sensores (Santos, 2013). Asimismo, el óxido de estaño es un material semiconductor con propiedades eléctricas y ópticas únicas, lo cual lo posiciona como una opción idónea para diversas aplicaciones, como la fabricación de dispositivos electrónicos y sensores en el campo de la nanotecnología (Gamo-Sanchez, 2018).

1.1.1 Antecedentes

El anodizado del aluminio y sus procesos relacionados han sido ampliamente estudiados debido a su uso comercial a gran escala, buscando mejora en la necesidad de protección contra la corrosión y una mejor comprensión de los mecanismos del comportamiento anódico en diversos electrolitos. Por un lado, los investigadores encuentran fascinantes muchos aspectos de su comportamiento, como la aparentemente única y relativamente regular morfología de la película porosa de aluminio, mientras que, por otro lado, se investigan los mecanismos de iniciación de picaduras mediante los cuales el aluminio se disuelve en solución como iones solvatados (Wood, 1983).

Durante décadas, los poros de alúmina se han utilizado para atrapar tintes y pigmentos, lo que permitió el pintado de electrodomésticos y piezas industriales mediante la anodización de la superficie del aluminio y su posterior matización con el color deseado (Barcene, 2017).

También podemos mencionar las aplicaciones como plantillas para la producción de diversos materiales nanoestructurados como nanohilos o nanotubos que tienen diversas aplicaciones tecnológicas como rejillas de difracción, membranas filtrantes, biosensores, catalizadores, etc.

Otras de las aplicaciones por mencionar es el óxido de aluminio anodizado (OAA) como sensor de humedad capacitivos integrado con un micro calentador en el cual se estudiaron los factores de diseño y el calentamiento (Pascal Brault, 2013). A medida que aumenta el grosor de la capa porosa como el diámetro de los poros, disminuye la respuesta sensora (Kim, 2009).

El óxido de aluminio y sus propiedades porosas han sido objeto de una intensa investigación en las últimas décadas debido a su gran potencial en el desarrollo de nuevas tecnologías. Además de las aplicaciones que ya se han mencionado, los poros de alúmina son ampliamente utilizados en la fabricación de membranas de filtración, andamios de tejidos para la ingeniería de tejidos, y en la producción de materiales compuestos reforzados (Santos, 2013)

En la industria aeroespacial para la defensa, como la fabricación de cerámicas avanzadas, el óxido de aluminio es importante como material para recubrimientos resistentes al desgaste y a la corrosión (Barcene, 2017). Además, el óxido de aluminio también tiene aplicaciones biomédicas en la ingeniería de tejidos, también funciona como agentes terapéuticos para el tratamiento del cáncer y otras enfermedades (Sikdar, 2021).

Cabe mencionar que los nanoporos de óxido de aluminio han sido estudiado como sustratos para el crecimiento de materiales nanoestructurado de óxidos metálicos y grafeno. En conjunto, estas aplicaciones demuestran la versatilidad del óxido de aluminio y la importancia de su estudio continuo.

1.1.2 Estructura de la tesis

El desarrollo de esta propuesta de tesis fue dividido en 5 capítulos que a continuación detallamos: Capítulo 1, se presenta una breve introducción con su correspondiente justificación e identificación del problema, planteamos además la hipótesis y los objetivos de este trabajo. Capítulo 2, se discuten conceptos básicos y consideraciones teóricas sobre el sustrato de aluminio, la oxidación del metal aluminio su crecimiento en forma de nanoporos y las reacciones químicas que suceden durante el proceso de

anodización. Se discute la electrodeposición de estaño dentro de los poros y su posterior formación de óxido de estaño. Se describe las técnicas de caracterización como la espectroscopia UV-VIS y espectroscopia de impedancia y finalmente se discute el mecanismo de la parte de conducción eléctrica en la respuesta sensora. Capítulo 3, se detalla la metodología experimental con una breve descripción de la técnica de anodización para la formación de la nanoestructura porosa de óxido de aluminio como también la deposición electroquímica de los nanotubos de óxido de estaño. Se explica, además la instrumentación y equipamiento utilizado para la caracterización morfológica como de la espectroscopia de UV-VIS y de impedancia en las plantillas de óxido de aluminio con y sin nanotubos de óxido de estaño. Evaluación de la parte sensora a través de la respuesta eléctrica en presencia de humedad. En el Capítulo 4, se presentan los resultados experimentales obtenidos con su interpretación, análisis y discusión. Capítulo 5 se presentan las conclusiones y algunas sugerencias para trabajos futuro.

1.2 Hipótesis

Se espera que las plantillas de óxido de aluminio con diferentes diámetros de poros y con deposición de óxido de estaño presenten mejores propiedades morfológicas eléctricas y ópticas para ser utilizadas como sensores de gases.

1.3 Objetivo general

Investigar las propiedades morfológicas, ópticas, eléctricas y la respuesta sensora de los nanohilos de óxido de estaño depositados en plantillas nanoporosas de óxido de aluminio, en función de su diámetro.

1.4 Objetivos específicos

- Preparar plantillas de óxido de aluminio (Al_2O_3) a partir de la técnica de anodizado para un voltaje de 20, 40 y 60 V.
- Caracterizar la morfología de las plantillas de óxido de aluminio anodizado (OAA) mediante Microscopía Electrónica de Barrido.
- Depositar nanohilos de óxido de estaño (Sn) dentro de las plantillas nanoporosa de óxido de aluminio mediante la técnica de electrodeposición.
- Realizar mediciones de espectroscopia de ultravioleta visible (UV-vis) para determinar sus propiedades ópticas.
- Realizar mediciones de espectroscopia de impedancia en el rango de frecuencia de 4,0 Hz hasta 8,0 MHz en las muestras preparadas.
- Realizar mediciones de las respuestas sensora en la presencia de vapor de agua para diferentes diámetros de óxido de estaño (SnO_2).

1.5 Alcance del Trabajo

Una vez preparadas las muestras anodizadas de óxido de aluminio con deposición de estaño, se procederá a estudiar sus diversas propiedades para evaluar su potencial como sensores y otras posibles aplicaciones. El alcance de este trabajo incluye el análisis de las propiedades morfológicas de las muestras, utilizando técnicas avanzadas de microscopía para examinar su estructura superficial y composición. Se llevará a cabo una evaluación de las propiedades ópticas mediante espectroscopía UV-VIS, lo que permitirá determinar parámetros clave como la absorbancia y transmitancia. Además, se caracterizarán las propiedades eléctricas de las muestras empleando espectroscopía de impedancia, lo que proporcionará información crucial

sobre su comportamiento eléctrico. Un aspecto fundamental del estudio será la evaluación de la respuesta sensora de estas muestras, analizando su sensibilidad a diversos estímulos y en diferentes condiciones ambientales. Finalmente, se explorarán las potenciales aplicaciones de estas muestras, con un enfoque particular en su uso como sensores, pero también considerando otras posibles utilizaciones en el campo tecnológico.

1.6 Limitaciones

Durante el desarrollo de esta investigación, se enfrentaron ciertas limitaciones que son importantes mencionar. Debido a restricciones de tiempo, no fue posible llevar a cabo pruebas de sensado con una gama más amplia de gases, específicamente alcoholes y aminas, lo cual habría proporcionado una comprensión más completa de las capacidades sensoras de las muestras anodizadas de óxido de aluminio con deposición de estaño. Adicionalmente, una limitación significativa fue la imposibilidad de realizar un estudio de espectroscopía UV de reflexión difusa, una técnica que habría aportado valiosa información sobre las propiedades ópticas de las muestras. Esta limitación se debió a la falta de disponibilidad del equipo necesario para llevar a cabo dicha técnica de caracterización. Estas restricciones han acotado el alcance de los resultados obtenidos y deben ser consideradas al interpretar los hallazgos de este estudio, así como al planificar futuras investigaciones en este campo

1.7 Justificación

La producción industrial ha generado un aumento significativo en la emisión de gases contaminantes, lo que causa graves problemas ambientales. Para abordar esta situación, es crucial desarrollar métodos de detección y reducción de estos gases, como el uso de sensores ambientales. En este contexto, el óxido de aluminio anodizado se presenta como una oportunidad para ser utilizado como plantilla para el desarrollo de sensores más eficientes y precisos. Este material posee propiedades eléctricas y ópticas que mejoran la capacidad de dispositivos electrónicos y objetos decorativos, pero también podría ser utilizado para la detección de gases contaminantes. La investigación se enfoca en la fabricación del óxido de aluminio anodizado como plantilla para la deposición de estaño y posterior formación del óxido de estaño. La formación de nanohilos de óxido de estaño resulta ser un candidato para sensor gases ambientales. Las propiedades eléctricas y ópticas de estos nanohilos serán estudiados mediante técnicas como espectroscopía UV-vis y espectroscopía de impedancia. Se pretende desarrollar sensores que permitan detectar pequeñas concentraciones de humedad relativa.

CAPITULO II. MARCO TEORICO

Este capítulo presenta las bases teóricas, así como las características y propiedades del aluminio, el óxido de aluminio y el óxido de estaño. Asimismo, se detallan las definiciones y explicaciones de las técnicas empleadas en este trabajo.

2.1 Características del Aluminio

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, representando más del 8% de los elementos metálicos (McClean, 1965). Se destaca por su ligereza con un peso específico de 2.7 g/cm^3 y representa aproximadamente un tercio del peso del acero. Su durabilidad se puede adaptar a diferentes aplicaciones modificando su composición en las aleaciones. En términos de conductividad térmica, el aluminio tiene un valor de 205 W/mK , mientras que el cobre tiene 401 W/mK . O sea que el cobre es casi el doble de conductor térmico que el aluminio. Esto hace al aluminio muy atractivo para aplicaciones donde se requiere alta conducción térmica en estructuras livianas. También tiene una buena capacidad de reflexión de la luz y el calor, lo que lo hace útil en la fabricación de reflectores para lámparas, bombillas y chalecos salvavidas (Hernandez, 2015).

Además, el aluminio es altamente resistente a la corrosión gracias a la capa de óxido que se forma de manera natural en su superficie. Esta capa puede ser mejorada mediante diferentes tratamientos superficiales, lo que lo hace particularmente útil en productos que requieren protección y conservación, como en la fabricación de envases de alimentos y bebidas (Yerokhin, 1999). El Al_2O_3 es un óxido metálico que se genera de forma espontánea cuando el aluminio se expone al oxígeno del aire. Tiene una gran adherencia al sustrato metálico y funciona como una barrera altamente efectiva contra la corrosión y el desgaste. Además de formarse naturalmente, la capa

de Al_2O_3 puede hacerse crecer artificialmente mediante procesos electroquímicos de anodización para mejorar sus propiedades protectoras.

Por lo tanto, la resistencia a la corrosión y las posibilidades de realizar recubrimientos protectores confiables hacen que el aluminio y su óxido sean materiales versátiles para una amplia variedad de aplicaciones ingenieriles y arquitectónicas de larga duración.

2.2 Características y tipos de Óxidos

Los óxidos son compuestos químicos que consisten en uno o más átomos de oxígeno con un estado de oxidación de 2^- junto con otros elementos. Esos átomos de oxígeno en el compuesto necesitan 2 electrones para cumplir la regla del octeto y así lograr una configuración electrónica estable similar a la de los gases nobles. Los óxidos pueden estar en estado gaseoso, sólido o líquido. La oxidación es una reacción química en la que un elemento pierde electrones y por lo tanto aumenta su estado de oxidación, llamado oxidante. Existe otra reacción química llamada reducción, donde el elemento, por el contrario, gana electrones y por lo tanto disminuye su estado de oxidación, por lo que se le llama agente reductor. Este par de reacciones químicas se denomina reacción de reducción-oxidación (redox) en la que se transfieren electrones entre diferentes elementos o compuestos químicos

Los óxidos podemos clasificarlos en dos tipos que son:

a) Según su composición elemental:

- Óxidos binarios: Compuestos formados por la combinación de oxígeno y un solo elemento adicional.

- Óxidos mixtos: Sustancias que contienen oxígeno y dos elementos distintos en su estructura.

b) De acuerdo con su comportamiento químico:

- Óxidos básicos: Resultan de la unión entre un metal y oxígeno.
- Óxidos ácidos: Se forman cuando un no metal se combina con oxígeno.
- Óxidos anfotéricos: Son aquellos compuestos por un elemento anfótero y oxígeno. Los anfóteros tienen la particularidad de poder actuar como ácidos o bases dependiendo del contexto de la reacción

2.3 Descripción del óxido de aluminio

El aluminio es un metal altamente reactivo que se oxida fácilmente al entrar en contacto con el oxígeno presente en el aire a temperatura ambiente, generando una capa delgada de óxido amorfo con poros de tamaño nanométrico (1-10 nm). El grosor de esta capa varía según la temperatura, y por encima de los 500°C, se observan tanto óxido amorfo como cristalino. La capa de óxido proporciona una protección eficaz al aluminio, evitando su propagación y actuando como una barrera contra la corrosión (Rodríguez, 2022). Este proceso difiere de lo que ocurre en los metales ferrosos, cuyas superficies se cubren con una capa permeable de óxido que permite la continuación de la corrosión. La presencia de esta capa protectora de óxido ha permitido la utilización del aluminio en una gran variedad de aplicaciones industriales. Para ello se puede apreciar los parámetros característicos del óxido de aluminio en la tabla 2.1. La morfología y las propiedades superficiales de la capa de óxido son de gran importancia para muchas de estas aplicaciones. (Poinern, 2011).

El óxido de aluminio (Al_2O_3) también conocido como Alúmina, es un polvo blanco de elevada dureza y resistencia mecánica media. Está presente en la naturaleza en forma de corindón (ver figura 2.1). Su obtención puede realizarse de forma sintética a partir de la bauxita.

Tabla 2.1

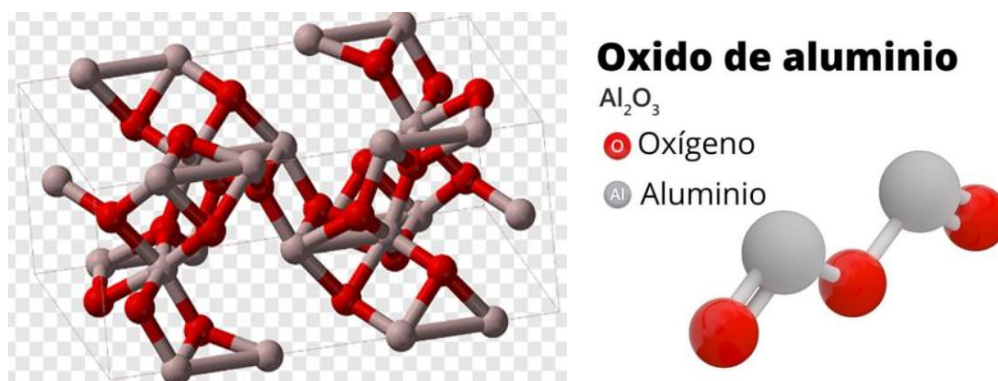
Propiedades del óxido de aluminio (Al_2O_3)

Propiedades	Valores Numéricos
Peso molecular /masa molar	101,96 g/mol
Densidad	3,95 g/cm ³
Punto de ebullición	2 997 °C
Punto de fusión	2 072 °C
Dureza	15 – 19 GPa (9 en la escala de Mohs)
Resistividad Eléctrica	$10^{12} - 10^{13} \Omega\text{m}$
Conductividad térmica	20 – 30 W/mK
Fuerza Compresiva	2 000 – 4 000 MPa
Estado de agregación	$3960 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Índice de refracción	$n_\omega = 1,768 - 1,772$
	$n_\varepsilon = 1,760 - 1,763$
Constante dieléctrica	9,0-10.1
Resistencia dieléctrica (kV/mm)	10,35
Resistividad volumétrica (a 25°C, $\Omega \text{ cm}$)	>1024

Este compuesto es un aislante eléctrico, es decir, no conduce la electricidad, y posee una alta conductividad térmica, véase tabla 2.1. Además, el corindón, una de sus formas cristalinas, es un abrasivo adecuado gracias a su gran dureza. El alto punto de fusión de la alúmina la convierte en un material refractario ideal para revestir equipos que operan a alta temperatura, como hornos, incineradores, reactores de diversos tipos y crisoles.

Figura 2.1

Estructura del aluminio en forma de corindón



Nota. Estructura de cristal de corindón del óxido de aluminio

2.3.1 Aplicaciones del Óxido de Aluminio (Al_2O_3)

El óxido de aluminio es uno de los ingredientes comunes en los protectores solares y también está presente en cosméticos como el esmalte de uñas y el lápiz labial.

Mencionaremos algunas de las aplicaciones del óxido de aluminio:

- Se utiliza en formulaciones de vidrio.
- Se utiliza como catalizador.
- Se utiliza en papel de lija como abrasivo.
- El óxido de aluminio es un aislante eléctrico utilizado como sustrato para circuitos integrados.
- Utilizado en lámparas de vapor de sodio

2.4 Anodización y formación de poros

La anodización es un proceso electrolítico de formación de película relativamente inerte sobre la superficie de un material (frecuentemente un metal), que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos. El aluminio y sus aleaciones son unos de los metales más anodizados, ya que en su superficie se forma una capa de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3). El proceso de anodización del aluminio se realiza principalmente en baños con ácido sulfúrico, aunque también se pueden emplear otras soluciones como el ácido fosfórico o crómico. No obstante, el uso del ácido crómico es cada vez menos frecuente y se reserva para aplicaciones muy específicas (Olmo-Iñesta, 2019). La protección dependerá en gran medida del espesor de esta capa (en μm) que van desde las 5 μm hasta las 20 μm dependiendo del ambiente en que se vayan a utilizar. (Gregorio-Vázquez, 2013).

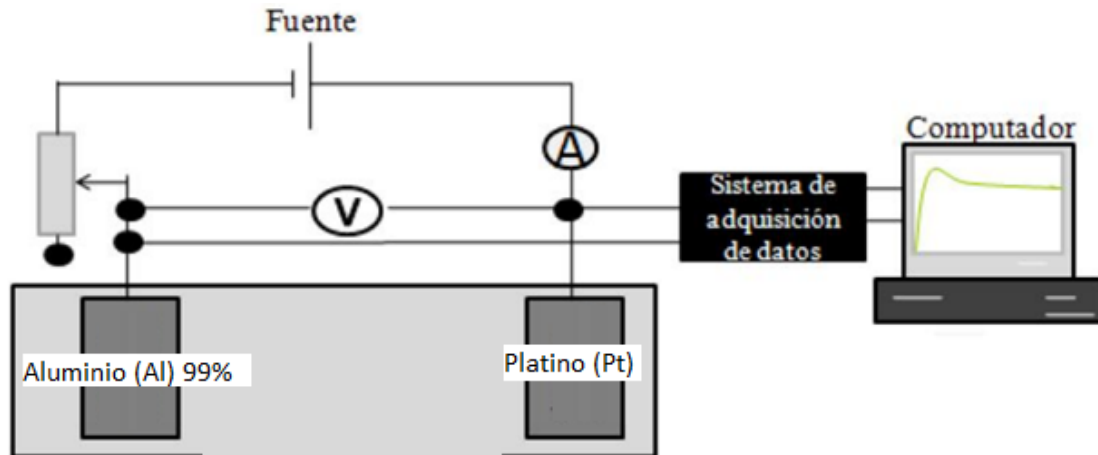
Procedemos a describir las definiciones de los principales parámetros que describen este proceso electroquímico.

2.4.1 Anodización

La Anodización consiste en un proceso electroquímico que genera una capa de óxido sobre la superficie del aluminio mediante una fuente externa de corriente eléctrica continua (Uosaki, 1990) ver figura 2.2. Normalmente, el sistema contiene dos electrodos conectados a dicha fuente de poder. Cuando se aplica la corriente en medios ácidos, en lugar de que el oxígeno se libere en el ánodo en forma de gas, este se combina con el aluminio para producir una capa de óxido de aluminio. El nivel de protección o aumento en la resistencia y durabilidad del aluminio depende en gran parte del grosor de esta capa anódica generada (Paredes, 2010).

Figura 2.2

Celda electrolítica del anodizado



Nota. La imagen muestra la reacción que se produce durante el proceso de anodización Tomado de (Sotomayor, 2010).

En el proceso electrolítico (Boldrini, 2015), ocurren muchas reacciones tales como:

- En el ánodo, se libera oxígeno, el metal se disuelve y se forma una capa continua y porosa, compuesta principalmente de óxido de aluminio.
- En el cátodo, se libera hidrógeno y ocurre la reducción de especies oxidadas.

Podemos observar el proceso a partir de estas reacciones químicas:

Específicamente, en el ánodo de aluminio tiene lugar la reacción de oxidación



Los iones Al_3^+ reaccionan con los iones O^{2-} del agua para formar Al_2O_3 :



Y en el cátodo se genera hidrógeno gas según la reacción:



Por lo tanto, la ecuación balanceada completa es:



Esta ecuación química representa el proceso electroquímico mediante el cual se forma una capa de óxido de aluminio protectora sobre la superficie del aluminio metálico durante la anodización (Thompson, 1997)

Las capas de óxido obtenidas anódicamente tienen propiedades características que tienen un efecto protector contra la corrosión. Las capas en un espacio estrecho mejoran la resistencia de las superficies de aluminio a las influencias atmosféricas externas y a los ataques de sustancias químicas.

Los electrolitos con ácido sulfúrico son los más comunes para fabricar óxido de aluminio, pero en la industria del aluminio se utilizan otros ácidos, como el ácido crómico, fosfórico y oxálico (H_2CrO_4 , H_3PO_4 , $C_2H_2O_4$). La película de óxido que se produce al anodizar con ácido sulfúrico es muy pegajosa y la estructura original es brillante o mate. El anodizado no cambia la superficie, aunque suelen resaltarse defectos superficiales como inclusiones no metálicas, rayones etc. (Thompson, 1997).

a) La anodización del aluminio tiene varias ventajas, como:

- Protección anticorrosiva: el anodizado crea una capa de óxido de aluminio que resguarda el metal frente a la corrosión, lo que prolonga considerablemente la durabilidad de las piezas y componentes de aluminio expuestos a ambientes corrosivos.
- Resistencia al desgaste: el aluminio anodizado ofrece mayor resistencia a los arañazos y rayones en comparación con el aluminio sin tratamiento, por lo que se recomienda su uso en productos y aplicaciones que estén sujetos a un alto nivel de desgaste y abrasión.

- Resistencia a los rayos UV: además de su alta resistencia a la corrosión, el aluminio anodizado también soporta eficazmente la radiación UV, lo que lo hace ideal para aplicaciones en exteriores (Olmo-Iniesta, 2019).
- b) En cuanto a las desventajas se pueden mencionar:
- Los baños de anodización contienen ácidos corrosivos como el ácido sulfúrico, que deben manejarse y desecharse apropiadamente
 - La técnica genera residuos peligrosos como lodos que contienen aluminio, ácidos y metales pesados (Ramirez, 2010).

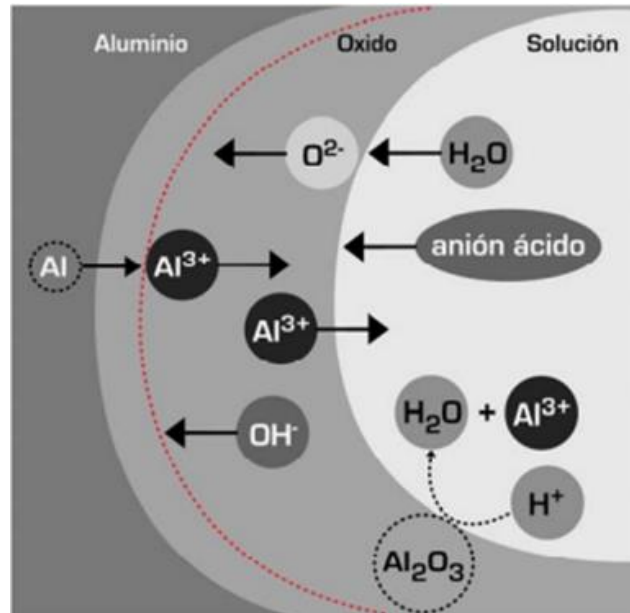
2.4.2 Formación de poros

Como ya se mencionó, la anodización es un proceso electroquímico que se utiliza para generar películas delgadas de óxidos metálicos, como el óxido de aluminio (Al_2O_3). Durante la anodización, se aplica un voltaje a un sustrato de aluminio sumergido en un electrolito ácido, lo que provoca la oxidación del aluminio y la formación de una capa de óxido en la superficie del sustrato (Shingubara, 1997).

En la figura 2.3 observamos la representación esquemática del movimiento y dirección de los iones en la formación de poros en la capa de óxido debido a la reacción electroquímica que tiene lugar durante el proceso de anodización. La formación de poros en la capa de óxido se produce debido a la liberación de hidrógeno en la superficie del aluminio, que crea pequeñas burbujas de gas debajo de la capa de óxido. Estas burbujas de gas crecen y se fusionan para formar los poros en la capa de óxido. (Kawasaki, 2008).

Figura 2.3

Representación esquemática del movimiento y dirección de los iones y de la disolución del óxido en una solución ácida



Nota. Observamos el movimiento de los átomos de aluminio en el proceso de anodización.

La formación de poros en la capa de óxido es importante porque permite la absorción de tintes orgánicos o la deposición de pigmentos para una amplia variedad de aplicaciones de acabados nuevos e interesantes. Además, la porosidad de la capa de óxido también puede ser controlada mediante la manipulación de los parámetros del proceso, como la corriente eléctrica, la temperatura y la composición del electrolito (Vergara, 2011).

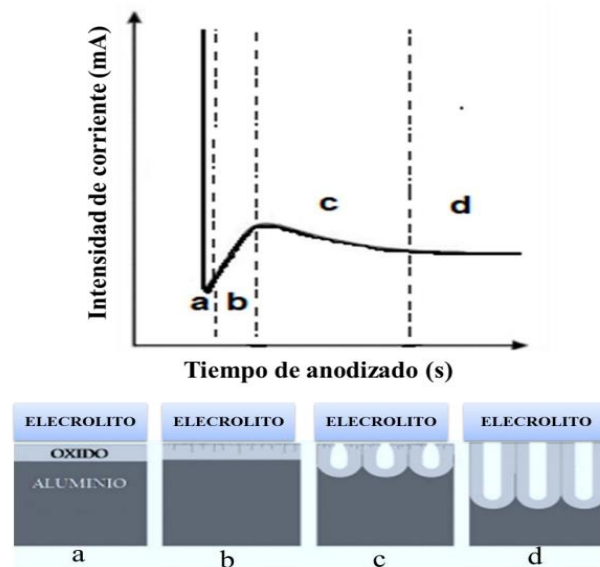
En el proceso de anodizado para la formación de poros ordenados de óxido de aluminio (alúmina) se han identificado cuatro zonas principales (figura 2.4):

- Primera etapa: se forma una capa delgada y compacta de alúmina sobre la superficie del aluminio, conocida como capa barrera.

- Segunda etapa: La disolución de los iones de aluminio crea pequeñas cavidades que eventualmente se expanden y se conectan para formar poros iniciales.
- Tercera etapa: se establece un equilibrio dinámico donde ocurre simultáneamente la formación de nueva alúmina en la base de los poros. Este equilibrio determina el crecimiento en profundidad y el diámetro de los poros.
- Cuarta etapa: una vez alcanzado el equilibrio, los poros crecen de manera estable y ordenada, formando una estructura hexagonal autoorganizada de alúmina porosa.

Figura 2.4

Esquema del proceso de anodizado

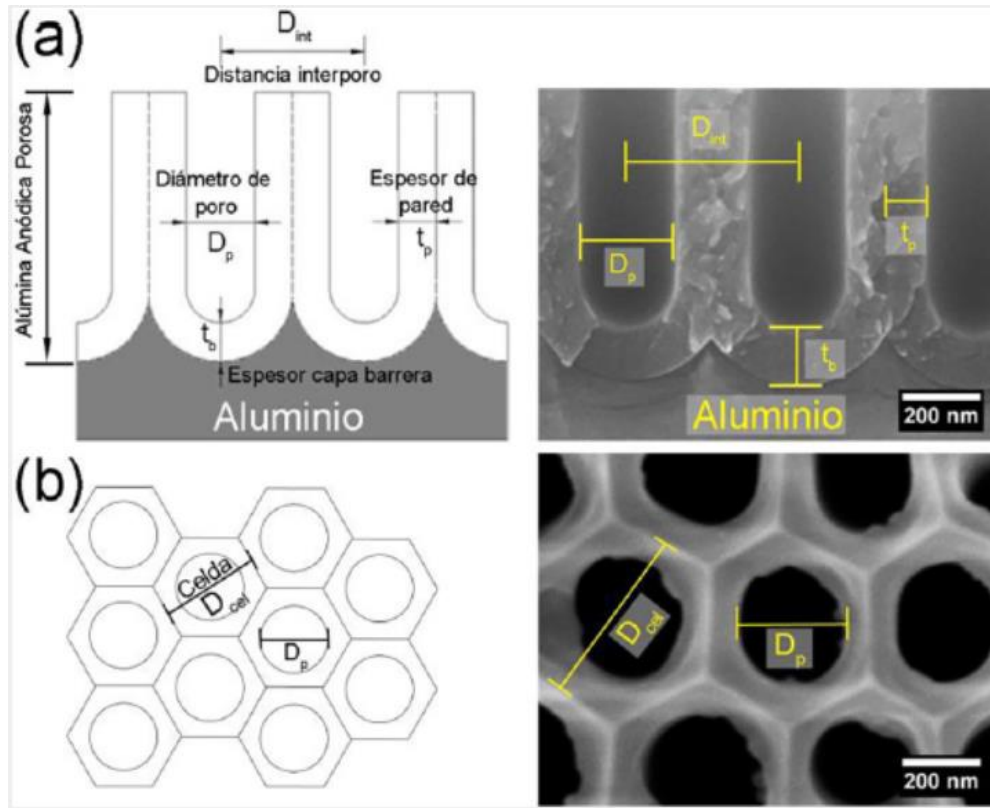


Nota. se observan las fases del anodizado a) formación de capa barrera b) formación de poros c) equilibrio dinámico entre la formación y disolución del óxido en la base del poro d) crecimiento estable de la alúmina porosa (García, 2020).

En general, se ha observado que la formación de poros es más efectiva a voltajes más altos y en electrolitos más concentrados (Garcés, 2010) ya que estas condiciones favorecen tanto la oxidación en la base como la disolución en las paredes laterales.

Figura 2.5

Diagramas esquemáticos representativos y micrográficas SEM reales



Nota: en la figura (a) Vista de su sección transversal vertical y (b) vista superior indicando todos los parámetros geométricos que la caracterizan (Gonzalez-campuzano, 2022).

la formación de poros puede ser influenciada por la presencia de impurezas en el sustrato de aluminio o en el electrolito (Comstock, 2010).

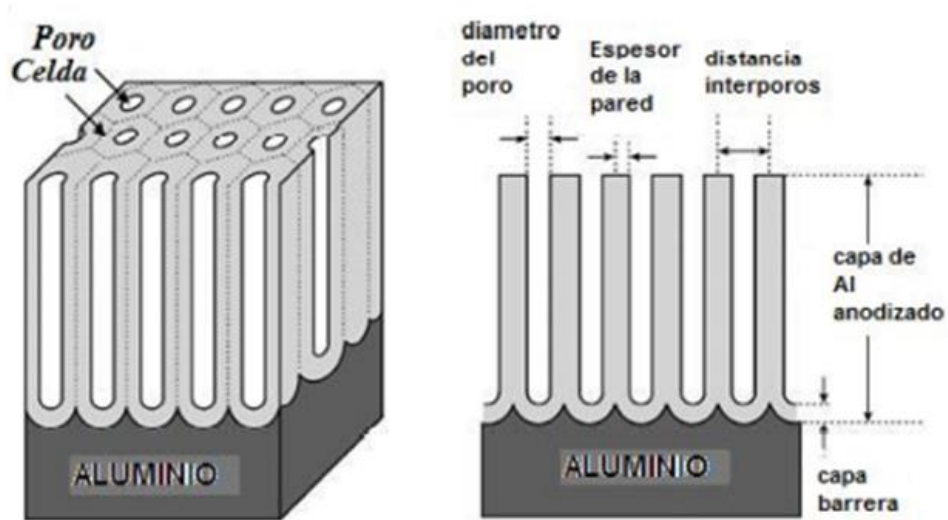
La caracterización de las estructuras porosas generadas por anodización se puede realizar mediante técnicas de microscopía, como la microscopía electrónica de barrido (SEM) con la cual es posible ajustar los parámetros para obtener las características deseadas en la estructura porosa, tales como el diámetro específico de los poros, la distancia interporo óptima y la profundidad requerida, según las aplicaciones previstas para estos materiales como se puede ver en la figura 2.5

2.4.3 Estructura del Oxido de Aluminio Anodizado

La estructura porosa del óxido de aluminio anodizado es altamente ordenada y regular (figura 2.6), lo que la hace ideal para su uso en aplicaciones de nanotecnología y microelectrónica.

Figura 2.6

Estructura del Oxido de aluminio



Nota. Estructura de los poros del oxido de aluminio

Los poros tienen un diámetro uniforme y están distribuidos en un patrón hexagonal, lo que permite la creación de estructuras tridimensionales complejas (Abrego, 2012). La formación de poros en forma de nanoestructura permitirá que la misma se pueda utilizar para la deposición de metales, tales como el estaño, paladio, zinc entre otros.

2.4.4 Características del óxido de estaño

El óxido de estaño es un semiconductor de banda ancha con alta estabilidad química, excelentes propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas con un amplio uso en aplicaciones de sensores de gases. Las películas delgadas de óxido de estaño poseen una gran conductividad eléctrica y una gran transmisión óptica en el espectro del ultravioleta visible (Elangovan, 2005). Debido a su baja resistividad y alta reflectancia, el óxido de estaño en muchas aplicaciones como capas de ventana, reflectores de calor en células solares, dispositivos electrónicos, convirtiéndose en una parte integral de la electrónica moderna (Salehi, 2010). En la tabla 2.2 se observan las propiedades más generales del SnO₂.

Tabla 2.2

Propiedades generales del SnO₂ (Condiciones estándar a 25 °C/100 kPa)

Nombre IUPAC	Óxido de estaño (IV)
Apariencia	Sólido, cristalino, color blanco
Solubilidad en agua	Insoluble
Estructura cristalina	Rutilo tetragonal
Peso molecular	150.709 g.mol ⁻¹
Parámetros de red	a=b=4.737 Å, c=3.185 Å
Densidad	6.85 g/cm ³ (24°C)
Punto de fusión	1630 °C
Band gap	3.6 eV

Nota: Esta tabla ha sido elaborada con las diversas propiedades del óxido de estaño.

2.5 Oxido de metales como sensores

Los sensores de gas son utilizados para detectar gases tóxicos y vapores de combustibles, cuando la concentración de gas medida supera el valor umbral pueden dar una alarma (sonido, señal, etc.) que pueden utilizarse como dispositivos portátiles o fijos (Arafat, 2012). La parte más importante de la producción de este dispositivo es el sensor que determina parámetros como la sensibilidad, selectividad, estabilidad, velocidad (Getino, 1995). Aparte de ellos, el tiempo de recuperación, el tiempo de respuesta y la utilización de energía también son otros parámetros para considerar. La parte del sensor registra cambios en las condiciones físicas o componentes químicos como señales (permeabilidad, resistencia, temperatura, onda acústica, capacitancia, etc.) como resultado de la interacción entre el gas objetivo y los átomos de la superficie (O^{-2} , H^{+} + y OH^{-}) por absorción/desorción de gas en la superficie del material a una temperatura de funcionamiento específica (Xiao, 2018). La señal puede correlacionar la concentración del gas objetivo (Fernández, 2021).

2.5.1 Oxido de aluminio como sensor

Los sensores basados en óxido de aluminio (Al_2O_3), en particular, son excelentes materiales para detectar la humedad y funcionan principalmente en estructuras de tipo condensador. Estos dispositivos funcionan casi a temperatura ambiente y muestran una buena estabilidad. El sensor basado en Al_2O_3 es un dispositivo de efecto de volumen (Parkhutik, 1992). La película porosa de Al_2O_3 se considera como un dieléctrico con poros cuya conductividad varía en función del contenido de humedad en los poros. La humedad penetra a través de la capa conductora superior y se equilibra en la pared del poro. Como consecuencia, la admitancia de la estructura

capacitiva cambia con la humedad. Si se usa en condiciones de alta humedad y tiempos de exposición prolongados, se debe tener cuidado ya que los sensores muestran una degradación significativa en la sensibilidad (González-Delgado, 2022).

2.5.2 Óxido de estaño como sensor

Los sensores de gases son dispositivos capaces de detectar diferentes analitos gaseosos mediante un cambio cuantificable en sus propiedades fisicoquímicas reflejado a través de la variación en su resistencia eléctrica (Aviña, 2018). Los sensores de tipo resistivo basados en semiconductores de óxidos metálicos, como el SnO₂, aprovechan la variación de resistividad que sufren al interactuar selectivamente con ciertos gases (Gaggiotti, 1994).

El SnO₂ es un semiconductor tipo n, lo que significa que posee un exceso de electrones contribuyendo a la conductividad eléctrica (Chacón, 2009). Cuando se expone el material a un gas reductor como monóxido de carbono, este puede capturar electrones de la superficie cambiando las propiedades eléctricas (Neri, 2015). También permite detectar variaciones en los niveles de humedad ambiental, mediante la interacción con moléculas polares de agua (Rothschild, 2012).

En comparación con otros óxidos metálicos estudiados para aplicaciones sensoriales, el SnO₂ no dopado presenta alta sensibilidad incluso a bajas temperaturas de operación (Karthigeyan, 1998). Una desventaja frente a otros materiales es su poca selectividad, detectando el conjunto total de gases presentes sin discriminación de tipos individuales (Sánchez-Gamo, 2018).

Recientes investigaciones se han enfocado en estrategias para mejorar el rendimiento de sensores basados en SnO₂. Por ejemplo, la síntesis de nanoestructuras

unidimensionales altamente porosas como nanofibras (Robés-Ysart, 2020) Permite una rápida y efectiva difusión de los gases a través del material. El dopaje con metales de transición como átomos de hierro, ha demostrado incrementar la sensibilidad de los sensores (Picasso, 2010). Asimismo, la operación del dispositivo a temperaturas altas (300 °C) facilita la funcionalidad del SnO₂ como semiconductor sensor.

En la tabla 2.3 observamos algunos de los gases a los que el óxido de estaño muestra sensibilidad.

Tabla 2.3

Tabla de los gases sensibles al óxido de estaño (**SnO₂**)

Gases	Temperatura a la que es más sensible
H_2	25 a 650
C_2H_5OH	25 a 500
CO	131 a 570
NO_x	131 a 525
CH_4	200 a 320
SO_2	200 a 500
H_2S	300 a 450
CO_2	450 a 500

Nota: Esta tabla muestra la temperatura a la que el óxido de estaño presenta su mayor sensibilidad

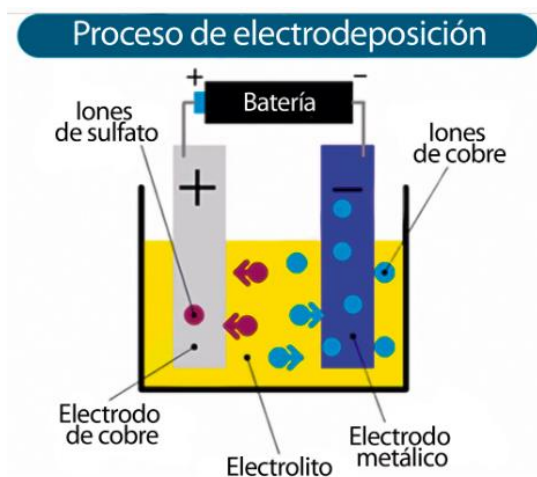
2.5.3 Electrodeposición

La electrodeposición, también conocida como galvanoplastia, es un proceso electroquímico mediante el cual se deposita una capa metálica sobre un sustrato, al someter una solución electrolítica con los cationes metálicos a una corriente eléctrica (Cruz-Ramos, 2018).

El fundamento consiste en que, al aplicar un potencial eléctrico, los cationes metálicos se reducen al captar electrones en la superficie del cátodo (sustrato a recubrir). Esto hace que el metal se deposite formando una capa sobre dicha superficie. Esta técnica permite numerosas ventajas, como la capacidad de recubrir sustratos complejos con geometrías intrincadas, la posibilidad de depositar aleaciones metálicas ajustando la composición del electrolito (ver figura 2.7), y un excelente control sobre el espesor y las características del recubrimiento al regular parámetros como la densidad de corriente, la temperatura y el tiempo de deposición. Esta técnica encuentra aplicaciones en diversos campos industriales y tecnológicos (Cruz-Ramos, 2018).

Figura 2.7

Esquema de elementos que intervienen en la electrodeposición



Nota: La imagen representa los elementos que intervienen en la electrodeposición de óxido de estaño. (Rincón-Chacón, 2016)

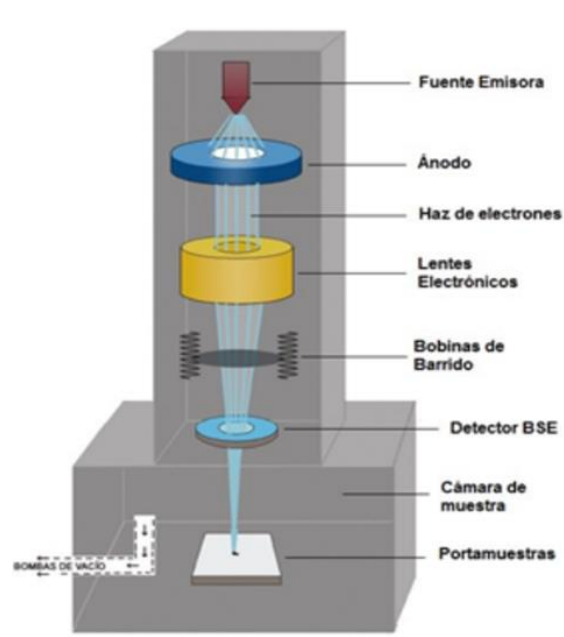
2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se emplea para la caracterización de materiales a micro y nanoescala, ofreciendo a los usuarios información detallada sobre la superficie de la muestra. La adquisición de imágenes con SEM implica una combinación de herramientas como se muestran en la figura 2.8. Un microscopio electrónico de barrido consta de una columna de electrones que escanea la superficie de una muestra en una cámara de vacío (Clavijo, 2013). Para obtener información haciendo uso de un microscopio electrónico, un haz de electrones se enfoca en un punto muy pequeño mediante un conjunto de lentes electromagnéticas, que luego se utilizan para escanear linealmente y de extremo a extremo la superficie de la muestra.

Figura 2.8

Esquema que muestra los principales componentes de un SEM



Nota: (Rincón-Chacón, 2016)

Después del escaneo, el haz vuelve a su posición original y luego se mueve la distancia vertical para comenzar el escaneo horizontal. De esta forma se puede cubrir toda la superficie con barridos sucesivos.

El porta muestras en los microscopios electrónicos cuenta con un diseño sumamente versátil que le permite desplazarse y rotar libremente en cualquier dirección de los ejes X, Y y Z. Esta versatilidad en el movimiento y orientación del porta muestras es crucial, ya que posibilita la adquisición de imágenes desde múltiples ángulos de visión, brindando así una perspectiva más completa y detallada de la morfología y estructura de la muestra bajo análisis. Para un correcto funcionamiento y obtención de imágenes de alta calidad, es indispensable que la muestra sea conductora o se tomen las medidas necesarias para conferirle conductividad eléctrica. Esto se debe a que las muestras no conductoras tienden a acumular carga electrostática, impidiendo que los electrones circulen a tierra adecuadamente, lo que podría distorsionar y degradar la imagen resultante (Mohammed, 2018). En el caso de muestras inicialmente no conductoras, como polímeros, cerámicas y materiales biológicos, se recurre comúnmente al recubrimiento con delgadas películas de materiales conductores o semiconductores, siendo el oro uno de los más utilizados. Estas películas se depositan mediante técnicas como la evaporación térmica o el magnetron sputtering. Es crucial que dicho recubrimiento tenga un grosor y una uniformidad adecuados para evitar distorsiones en la superficie de la muestra y garantizar una apropiada conducción de los electrones. Alternativamente, para el análisis de muestras no conductoras o sensibles al haz de electrones, los microscopios electrónicos modernos ofrecen el modo de impresión variable o baja tensión, en el cual se reduce la energía del haz

incidente para minimizar la acumulación de carga y los posibles daños a la muestra, aunque con una ligera disminución en la resolución de la imagen obtenida.

En este modo, la presión de la cámara se cambia a donde se encuentra el gas. El exceso de carga acumulado en la muestra se neutraliza en la cámara. En este modo, se utiliza en vacío y la presión debe ser lo suficientemente alta para que el gas no altere significativamente la trayectoria de los electrones en su camino hacia la muestra (Barcene, 2017).

2.7 Propiedades ópticas y Espectroscopia Ultravioleta visible

2.7.1 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas que se pueden adquirir mediante espectrofotometría incluyen:

- **Espectros de absorción:** Un espectro de absorción es una representación gráfica de la cantidad de luz que una muestra absorbe a diferentes longitudes de onda. Este espectro puede proporcionar información sobre la estructura molecular de la muestra y se utiliza para identificar compuestos químicos y cuantificar su concentración.
- **Espectros de emisión:** es una representación gráfica de la cantidad de luz que una muestra emite a diferentes longitudes de onda cuando se excita con luz de una longitud de onda específica. Este espectro puede proporcionar información sobre la estructura molecular de la muestra y es utilizada para identificar compuestos químicos y cuantificar su concentración.
- **Curvas de calibración:** se utilizan para relacionar la absorbancia o la transmitancia de una muestra con su concentración conocida.

- Constantes de equilibrio: se pueden determinar mediante espectrofotometría al medir la absorbancia de una solución en diferentes condiciones, como la concentración de iones hidrógeno (pH), y luego trazar la relación entre la absorbancia y las condiciones.

2.7.2 Relación de las propiedades ópticas y índice de refracción

Cuando una onda electromagnética incide sobre un material con una longitud medible, de 400 a 700 nm, ocurren varios fenómenos ópticos: absorción, esparcimiento, reflexión y transmisión. Estos conceptos son fundamentales en óptica para comprender la interacción de la luz cuando entra en contacto con un material, este interactúa con él y reduce su velocidad en cierta medida en comparación con lo que sería si se propagara en el vacío (Vivas, 2015) a esta relación de la velocidad de la luz en un medio distinto se le llama índice de refracción. El índice de refracción es un parámetro sin dimensiones que refleja la diferencia en la velocidad de la luz entre el vacío y el medio a través del cual se desplaza. Se define como el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío y su velocidad en dicho medio (Chao-Mujica, 2013).

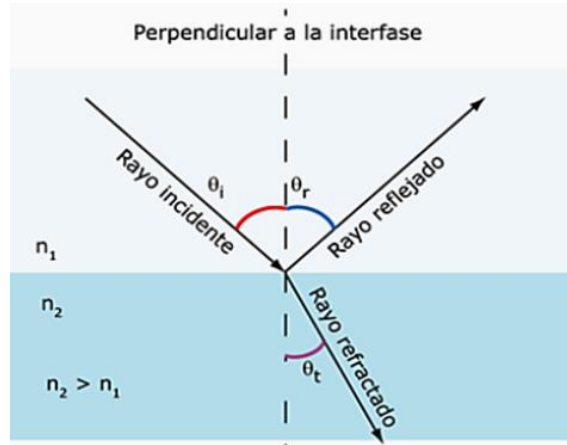
$$n = \frac{c}{v} \quad (5)$$

Ninguna forma de radiación puede superar la velocidad de la luz en el vacío, por lo tanto, el índice de refracción de cualquier material siempre es positivo y mayor que uno, siendo exactamente uno en el vacío (España-Boquera, 2005).

La reflexión se mide y valora por medio de la reflectancia, que no es más que la relación entre la intensidad la radiación reflejada y la radiación incidente como se muestra en la figura 2.9

Figura 2.9

Reflexión y transmisión de un rayo de luz



Nota: reflexión y transmisión de un rayo de luz que incide sobre una superficie con índice de refracción mayor (Tolosa, 2012).

La reflectancia puede vincularse con el índice de refracción a través de las ecuaciones de Maxwell.

$$R = \left(\frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \right)^2 \quad (6)$$

Cuando la luz incide perpendicularmente ($\theta_t = 0$) y el medio desde el que incide la radiación es el aire la ecuación 6 se simplifica a

$$R = \left(\frac{1 - n_2}{1 + n_2} \right)^2 \quad (7)$$

Las reflexiones mencionadas previamente son cruciales, ya que permiten explicar de manera cuantitativa la reflexión especular que ocurre en materiales como el vidrio o cerámicas cuando están en contacto con el aire (Rodríguez-López, 2023).

La transmisión se puede medir y cuantificar utilizando la transmitancia como la relación entre la intensidad de la radiación transmitida y la intensidad de la radiación incidente (López-López, 2013). En ausencia de pérdida de intensidad debido a la absorción de radiación, la transmitancia depende de la reflectancia como se muestra:

$$1 = R + T \quad (8)$$

En donde T es la transmitancia del medio. Esta ecuación se basa en el principio de conservación de la energía, asumiendo que toda la intensidad incidente I_0 ha sido completamente reflejada o transmitida (López-López, 2013).

Cuando existe absorción hay que considerar la pérdida de energía incidente por lo cual se incorpora esta absorción de energía perdida en la formula

$$1 = R + T + A \quad (9)$$

Donde A es la absorción del medio y el 1 representa el 100% de la luz incidente o la energía total que interactúa con el material.

La absorción del medio también se puede expresar en términos del índice de refracción, pero considerando que aparece un parámetro complejo en esta expresión donde i corresponde a la unidad imaginaria dada $i = \sqrt{-1}$, y donde n es la parte real que corresponde a la relación del cambio de velocidad de la luz en un medio distinto (índice de refracción). La parte imaginaria corresponde al coeficiente de extinción k que está relacionada con la absorción del material, Se relaciona con esta por medio de su coeficiente de absorción según (Tolosa, 2012).

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (10)$$

al igual que el índice de refracción el coeficiente de extinción también depende de la longitud de onda.

2.7.3 Espesor de la muestra

La relación entre el espesor de una muestra y el índice de refracción depende del material y la longitud de onda de la luz incidente. El índice de refracción n del material se puede obtener a partir de los mínimos de transmitancia en la región de alta

transmitancia. Asumiendo que en esta zona el índice de refracción del vidrio es 1,5 (Cediel, 2002) así, tenemos:

$$n = [M + (M^2 - 2,25)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

donde el valor de M queda definido por la expresión:

$$M = \frac{3}{T_{min}} - 1,62 \quad (12)$$

Estas ecuaciones son válidas en el caso de que la radiación luminosa incida de forma perpendicular a la superficie. El espesor de las muestras se puede calcular a partir de dos máximos o dos mínimos sucesivos en la región de alta transmitancia. Esto se logra mediante la relación:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (13)$$

En esta expresión, n_1 y n_2 corresponden a los índices de refracción del material para longitudes de ondas respectivas λ_1 y λ_2 (González-Leal, 2004). A este método, se le conoce como método de mínimos y junto al método de envolventes (Ecuación 11) constituyen los métodos experimentales de aproximación para determinar el espesor de las películas. También podemos utilizar la ecuación que se utiliza para calcular el espesor de una muestra a partir del índice de refracción es la siguiente:

$$d = \frac{2\pi nk}{\lambda R} \quad (14)$$

Donde:

n es el índice de refracción del material

k es la constante de extinción molar del material

λ es la longitud de onda de la luz incidente

R es la reflectancia de la muestra

2.7.4 Espectroscopia Ultravioleta visible

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica analítica utilizada para estudiar la absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética en el rango ultravioleta (UV) y visible (vis) del espectro electromagnético en el rango de longitud de onda circundante de 190 a 900 nm, que se extiende hasta los 3300 nm en los equipos UV-VIS-NI (Caceres-Sandoval, 2004). Esta técnica se utiliza comúnmente en la química, bioquímica, física y en ciencias de los materiales para caracterizar muestras y determinar la concentración de compuestos en solución.

El espectro electromagnético se mide utilizando ondas electromagnéticas que cubren una amplia gama de frecuencias o longitudes de onda, desde unos 10^{-9} cm hasta más de 10^3 cm. por lo que se dividen en distintas regiones denominadas regiones espectrales (Arévalo-Hidalgo, 2006) Para expresar la longitud de onda λ , se utilizan diferentes unidades en cada región distinta del espectro por conveniencia para evitar números demasiado grandes o pequeños.

$$\lambda = \frac{f}{c} \quad (15)$$

Para interpretar teóricamente el espectro en relación con la estructura de la materia, resulta más conveniente emplear la frecuencia f de la radiación electromagnética en lugar de la longitud de onda, dado que la frecuencia es directamente proporcional a la energía. Ambas magnitudes están conectadas a través de la relación fundamental que rige toda la radiación electromagnética

$$f = \lambda \cdot c \quad (16)$$

El espectro ultravioleta-visible (UV-vis) es una parte del espectro electromagnético que abarca desde longitudes de onda cortas de la radiación ultravioleta (UV) hasta

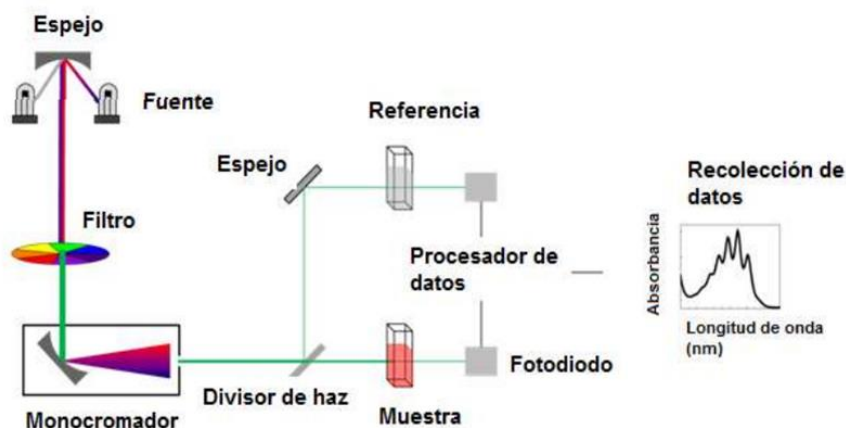
longitudes de onda largas de la radiación visible (vis) (ver figura 2.10). Esta región del espectro electromagnético se extiende desde aproximadamente 10 nanómetros (nm) hasta 700 nm.

La radiación UV se divide en tres regiones: UV-C (longitudes de onda menores de 280 nm), UV-B (280-315 nm) y UV-A (315-400 nm). La radiación UV-C es altamente energética y se absorbe fácilmente por la atmósfera de la Tierra, por lo que no es común en la superficie de la Tierra. La radiación UV-B es la que produce los efectos dañinos en la piel, mientras que la radiación UV-A se utiliza en terapias médicas y en la producción de lámparas de bronceado.

La radiación visible es la parte del espectro electromagnético que puede ser percibida por el ojo humano y abarca longitudes de onda desde 400 a 700 nm.

Figura 2.10

Esquema de la espectrofotometría ultravioleta visible



Nota. Se observa el esquema de un espectrofotómetro de UV-VIS (Agb, s.f)

2.7.5 Transmitancia y Absorbancia

La transmitancia es una medida de la cantidad de luz que pasa a través de un material, y se define como la relación entre la cantidad de luz que sale del material y la cantidad de luz que entra en él. Es una medida que se expresa en términos de porcentaje o de fracción, y puede variar según el tipo de material y la longitud de onda de la luz que se está midiendo.

Su expresión matemática es:

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (17)$$

Donde I_1 es la intensidad de la luz con una longitud de onda λ que atravesó la muestra (intensidad de la muestra transmitida), el I_0 es la intensidad de la luz antes de que entre a la muestra (intensidad de la luz incidente)

La intensidad de una muestra esta normalmente dada puntualmente, definida como

$$\%T = \frac{I_1}{I_0} * 100 \quad (18)$$

La absorbancia es una medida de la cantidad de luz que una muestra absorbe a una longitud de onda específica. Se utiliza comúnmente en química, bioquímica y física para cuantificar la cantidad de luz que se absorbe por una muestra en una solución (Brunatti, 2010).

La absorbancia, la transmitancia y la reflexión están relacionadas con la cantidad de luz que incide sobre una muestra y la cantidad de luz que se refleja, transmite o absorbe.

Sabiendo esto podemos definir la absorbancia como el logaritmo negativo de la transmitancia:

$$A = -\log(T) \quad (19)$$

Por otro lado, reflexión es la fracción de luz que rebota en la superficie de una muestra y se define como la relación entre la intensidad de la luz reflejada y la intensidad de la luz incidente (Mesa, 2014).

En general, la suma de la transmitancia, la absorbancia y la reflexión es igual a la intensidad de la luz incidente:

$$I = T + A + R \quad (20)$$

Donde I es la intensidad de la luz incidente. En una muestra opaca, la transmitancia es baja y la absorbancia es alta, lo que significa que la mayoría de la luz que incide en la muestra se absorbe. En una muestra transparente, la transmitancia es alta y la absorbancia es baja, lo que significa que la mayoría de la luz que incide en la muestra se transmite. En una muestra reflectante, la reflexión es alta y la transmitancia y la absorbancia son bajas, lo que significa que la mayoría de la luz que incide en la muestra se refleja, en resumen, la transmitancia, la absorbancia y la reflexión están relacionadas con la cantidad de luz que incide en una muestra y la cantidad de luz que se refleja, transmite o absorbe (Zambrano-Velillo, 2021).

2.7.6 Reflectancia Difusa

La reflectancia difusa es una medida de la cantidad de luz que es dispersada o reflejada en todas las direcciones por una superficie o muestra en particular (Baettig-Palma, 2015). A diferencia de la reflectancia especular, que es la cantidad de luz reflejada en una dirección específica, la reflectancia difusa se refiere a la cantidad de luz reflejada en todas las direcciones, lo que resulta en una apariencia mate o difusa. La reflectancia difusa es afectada por la textura, la rugosidad, el color y la composición

de la superficie o muestra, así como por la longitud de onda de la luz incidente y el ángulo de incidencia (Báscones, 2020). La reflectancia difusa se utiliza en diversas aplicaciones, como la caracterización de materiales, la evaluación de la calidad de superficies, la medición de la uniformidad del color y la calibración de instrumentos ópticos.

2.7.7 Diferencias entre la reflectancia difusa y especular

La reflectancia hace referencia a la fracción de luz incidente que es reflejada por una superficie. Existen dos tipos principales de reflectancia: especular y difusa. La diferencia radica en la direccionalidad de la luz reflejada (Fellers, 2023).

La reflectancia especular describe la luz que se refleja en una dirección definida, siguiendo las leyes de reflexión óptica. Es similar al comportamiento de un espejo, donde el ángulo de incidencia equivale al de reflexión. Este tipo de reflectancia depende en gran medida del ángulo en que incide la fuente lumínica y de la orientación de la superficie reflectante (Hongn, 2011).

Por el contrario, la reflectancia difusa hace referencia a la luz que se dispersa en múltiples direcciones al interactuar con una superficie rugosa. Aquí los fotones reflejados siguen trayectorias aleatorias, no un ángulo único de reflexión. Este tipo de reflectancia es menos dependiente de las condiciones angulares de iluminación u orientación de la muestra, por otro lado, la reflectancia especular se utiliza para evaluar propiedades ópticas como el brillo, la apariencia y calidad visual de superficies pulidas como vidrios, películas reflectantes y metales espejados (Cirpan, 2005). Informa sobre uniformidad, suavidad y regularidad superficial.

Por su parte, la reflectancia difusa caracteriza parámetros como la textura, granulado y rugosidad de materiales mate como papel, cerámica o tejidos. También permite determinar la uniformidad de color ante diferentes orientaciones de iluminación.

2.7.8 Modelo Tauc-Lorentz Oscillator

El modelo Tauc-Lorentz Oscillator es un modelo matemático ampliamente utilizado para describir la respuesta óptica de materiales como películas delgadas. Se basa en la teoría de la función dieléctrica compleja y en el uso de dos osciladores (Tauc-Lorentz y Gaussiano), que modelan las transiciones electrónicas en los materiales. (Rodríguez-de-Marcos, 2016).

El modelo permite determinar varias propiedades ópticas y electrónicas clave. Se puede obtener información sobre la energía de banda prohibida, índice de refracción, densidad de estados y coeficiente de absorción de luz de las películas estudiadas (Likhachev, 2015). Así se caracterizan materiales semiconductores, metales y óxidos depositados en forma de películas delgadas.

El modelo permite determinar características clave de películas delgadas, como:

1. Energía de banda prohibida: es una medida importante de su capacidad para conducir electricidad.

$$n(E) = \sqrt{\frac{1 + B}{(E^2 - E_0^2)}} \quad (21)$$

Donde:

B y E_0 son constantes que dependen del material.

Índice de refracción: permite obtener información sobre su estructura y composición.

$$D_E = \frac{2\pi(L/2)^2}{(E^2 - E_C^2)} + (L/2)^2 \quad (22)$$

Donde:

D_E es la energía de banda prohibida

L es el ancho a media altura de la función Lorentziana

E_C es la energía de la banda de conducción.

2. Coeficiente de absorción. (Budai, 2011).

$$\alpha(E) = A(E - E_g)^n \quad (23)$$

Donde:

E es la energía del fotón incidente

E_g es la energía de banda prohibida del material

A es una constante de proporcionalidad

n es un exponente que depende del tipo de transición óptica que se está considerando.

3. La función dieléctrica: es una propiedad óptica de los materiales que describe cómo se polariza un material en respuesta a un campo eléctrico externo. La función dieléctrica se puede descomponer en dos partes: la parte imaginaria (ϵ_2) y la parte real (ϵ_1).

$$\epsilon(E) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (24)$$

Donde:

- ϵ_1 se conoce como la parte real de la función dieléctrica

- ϵ_2 se conoce como la parte imaginaria de la función dieléctrica.

En el marco de la función dieléctrica, esta relación permite determinar la parte real a partir de la parte imaginaria, y viceversa.

$$\varepsilon_2 = \frac{2}{\pi} * P[0, \infty] \left(\frac{\varepsilon_1}{V^2 - \varepsilon_2^2} \right) dV \quad (25)$$

Donde:

P indica que se está utilizando el valor principal de Cauchy, la integral se extiende desde 0 hasta ∞ . Esta ecuación define la conexión entre las partes real e imaginaria de la función dieléctrica compleja, permitiendo obtener información de una a partir de la otra. Sin embargo, su aplicación requiere conocimientos avanzados en matemáticas y física, y debe ser realizada por expertos en el campo (Mahan, 2013).

2.8 Espectroscopía de Impedancia Eléctrica

La técnica de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIE) es un método no destructivo utilizado para caracterizar sistemas de materiales tanto sólidos como líquidos (NTE, 2014). La aplicación del método de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIE) ya era reconocida y utilizada en el campo de la ingeniería eléctrica. Se utilizó por primera vez en la investigación y caracterización de materiales en la década de 1970 y Ganó una amplia aceptación para caracterizar señales en función de la frecuencia, facilitando así el análisis de sistemas y sus componentes (Lasia, 2002). La parte tediosa de la tecnología hasta ahora ha sido el procesamiento manual de la información y la elaboración de diagramas en papel (Vázquez-Gutiérrez, 2007). Este problema se resolvió gracias al desarrollo de sistemas computarizados que simplifican la captura y organización de datos. La popularidad actual de esta herramienta analítica y de caracterización se debe principalmente a la ventaja que

ofrecen las mediciones eléctricas simples, realizadas de forma precisa y automatizada. Además, estas mediciones pueden estar relacionadas con diversos fenómenos físicos como el transporte de iones, reacciones químicas, corrosión del acero de refuerzo, propiedades microestructurales dieléctricas y conductividad del estado sólido.

Es posible distinguir entre los fenómenos interfaciales (contacto electrodo-muestra) y los procesos dentro de la propia muestra, como la conductividad iónica o la pérdida dieléctrica. Esta técnica no destructiva implica aplicar un estímulo eléctrico en corriente alterna a una muestra a través de electrodos y luego medir su respuesta. Con estos valores y en condiciones adecuadas, se puede predecir un comportamiento lineal del sistema y calcular su impedancia $Z=V/I$ (ley de Ohm) para cada frecuencia. Una metodología normalizada para la medición de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIE) se lleva a cabo mediante el uso de una señal eléctrica sinusoidal de baja intensidad. Este campo se aplica a una frecuencia específica, y la impedancia compleja se determina a partir de su amplitud y ángulo de fase.

El dispositivo de medición permite obtener valores de impedancia en un rango de frecuencias que va desde mili Hertz hasta mega Hertz (10^{-3} - 10^{+6}) Hz.

Un espectro de impedancia es una representación gráfica de un conjunto de valores a lo largo de un rango de frecuencias de interés, donde cada punto corresponde a un valor de impedancia específico. Cuando el elemento de medición es expuesto al campo eléctrico y se determina la resistencia total del sistema, se realizan una serie de procesos en la celda de medición: el transporte de electrones a lo largo de los conductores en la interfaz del electrodo (reacción de oxidación-reducción), el

movimiento de cargas en la muestra (iones), la transferencia de carga en la interfaz, la acumulación y polarización en el sitio, así como la polarización del medio, entre otros (Mansfeld, 1993).

Esta técnica es comúnmente utilizada en la caracterización de materiales y en la evaluación de la conductividad eléctrica de soluciones y materiales. Se utiliza ampliamente en campos como la electroquímica, la ciencia de materiales, la ingeniería química y la biología, entre otros. La impedancia eléctrica es una magnitud compleja que expresa la relación entre la tensión y la intensidad de corriente, en un tiempo determinado (Macdonald, 2005). Su módulo establece la relación entre los valores máximos o los valores eficaces tensión y corriente (Orazem, 2006). La aplicación de un voltaje entre dos electrodos genera una corriente eléctrica. Dependiendo de la respuesta de la muestra, se puede determinar su impedancia eléctrica, se produce un desfase entre la intensidad y la tensión aplicada. Una señal sinusoidal se puede expresar como $V(t) = V_m \cdot \sin(\omega \cdot t)$ donde $f = \omega/2\pi$, es la frecuencia determinada. Esta señal genera una intensidad sinusoidal de la misma frecuencia, desfasada por un ángulo ϕ que se presenta en la ecuación.

$$i(t) = I_m \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (26)$$

La impedancia compleja $Z(\omega)$ relaciona con la impedancia compleja $Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)}$ la relación entre la tensión y la corriente a través de un componente que introduce un desfase ϕ (como un capacitor o un inductor) se expresa mediante la impedancia compleja $Z(\omega)$. Por lo tanto, la impedancia varía según la frecuencia angular ω . Esto se debe a que en sistemas complejos se presentan fenómenos inductivos y/o capacitivos que generan esta respuesta dependiente de la frecuencia, donde la

corriente producida ante un mismo voltaje cambia en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. El concepto de impedancia eléctrica fue introducido por primera vez por Oliver Heaviside en la década de 1890, desarrollado vectorialmente por Kennell y Steinmetz y citado por MacDonald en 1987 (Macdonald, 2005). Así, las magnitudes que caracterizan la impedancia compleja (el módulo y el ángulo de desfase) pueden representarse como un único vector complejo, utilizando sus coordenadas rectangulares, tal como se muestra en la ecuación (27) la cual muestra la forma compleja de la impedancia:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (27)$$

Siendo:

$j = \sqrt{-1}$ la unidad en los números complejos

Z' la parte real de la impedancia $Re(Z) = |Z|. \cos\varphi$

Z'' la parte imaginaria de la impedancia $Im(Z) = |Z| \sin\varphi$

En la figura 2.11. se reproduce este diagrama de interpretación de la impedancia como vector en sus coordenadas rectangulares y polares.

Donde:

$|Z| = \sqrt{Re(Z)^2 + Im(Z)^2}$ es el módulo de la Impedancia

$\varphi = \arctg \left[\frac{Im(Z)}{Re(Z)} \right]$ es el desfase

Sin embargo, existen otras funciones relacionadas con la impedancia que pueden caracterizar la respuesta eléctrica. Por lo tanto, al considerar el inverso del cociente

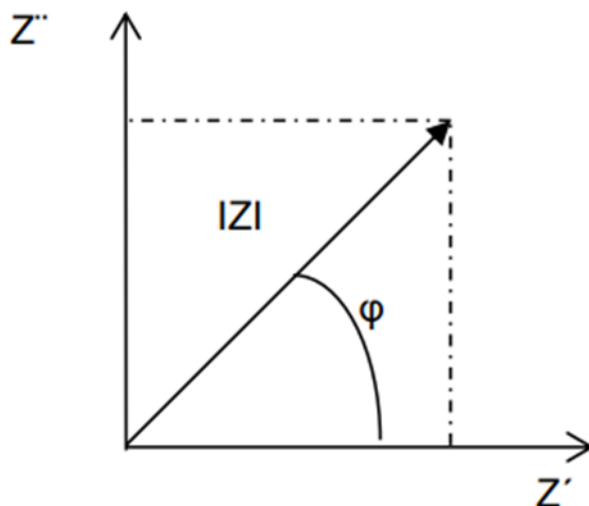
$\frac{v(t)}{i(t)}$ como $\frac{i(t)}{v(t)}$, se obtiene la admitancia $Y = \frac{1}{Z}$ tal como se indica en la ecuación de la

admitancia compleja.

$$Y = \text{Re}(Y) + j\text{Im}(Y) \quad (28)$$

Figura 2.11

Representación del vector de Impedancia en el plano complejo



Aunque la impedancia tiene la propiedad de que su valor es la suma de las impedancias de los elementos conectados en serie, se utiliza en circuitos con este tipo de configuraciones. Por otro lado, la admitancia se aplica a arreglos en paralelo. Es importante señalar que la impedancia y admitancia son magnitudes que se relacionan directamente con las medidas de intensidad (I) y voltaje (V), y no pueden considerarse como propiedades intrínsecas de las muestras, sino más bien como características del sistema con una geometría específica. Por esta razón, se recurre a funciones intensivas como la resistividad compleja ρ :

$$\rho(\omega) = Z \cdot \frac{A}{L} \rightarrow \rho(\omega) = \text{Re}(\rho) + j \cdot \text{Im}(\rho) \quad (29)$$

Y otras funciones intensivas, como la conductividad compleja σ :

$$\sigma(\omega) = Y \cdot \frac{L}{A} \rightarrow \sigma(\omega) = \text{Re}(\sigma) + j \cdot \text{Im}(\sigma) \quad (30)$$

Donde A es el área de la sección perpendicular al campo eléctrico y L es la longitud de la muestra en la dirección del campo. El análisis y la representación gráfica de estas funciones dependientes de la frecuencia son uno de los principales objetivos de la espectroscopia de impedancia eléctrica para la caracterización de materiales.

2.8.1. Modelos Físicos y Circuitos Equivalentes

La espectroscopia de impedancia se puede utilizar para modelar circuitos eléctricos complejos. El análisis de la impedancia a diferentes frecuencias puede proporcionar información valiosa sobre la estructura y las propiedades eléctricas de un circuito.

Como ejemplo podemos mencionar uno de los modelos de circuitos más comunes que se pueden obtener mediante la espectroscopia de impedancia es el circuito R-C en paralelo. Este circuito se compone de una resistencia (R) y un capacitor (C) conectados en serie. La impedancia de este circuito varía con la frecuencia de la señal eléctrica aplicada, y se puede modelar mediante la siguiente ecuación:

$$Z = R + 1/(j\omega C) \quad (31)$$

Donde Z es la impedancia total del circuito, R es la resistencia, C es la capacitancia, j es el número complejo y ω es la frecuencia angular.

Otro modelo de circuito que se puede obtener mediante la espectroscopia de impedancia es el circuito R-L en serie, que se compone de una resistencia (R) y una bobina (L) conectadas en serie. La impedancia de este circuito también varía con la frecuencia de la señal eléctrica aplicada, y se puede modelar mediante la siguiente ecuación:

$$Z = R + j\omega L \quad (32)$$

Donde Z es la impedancia total del circuito, R es la resistencia, L es la inductancia, j es el número complejo y w es la frecuencia angular.

Estos son algunos elementos pasivos utilizados en los circuitos equivalentes:

Resistencia

$$Z_R = R \quad (33)$$

Capacitancia

$$Z_C = \frac{-1}{i\omega C} \quad (34)$$

Inductancia

$$Z_L = i\omega L \quad (35)$$

La resistencia del capacitor (Z_C) se llama resistencia capacitiva y la resistencia del inductor (Z_L) se llama resistencia inductiva. La impedancia total de los elementos conectados en paralelo es la suma vectorial de las admitancias de cada uno de ellos, siendo la admitancia $Y = \frac{1}{|Z|}$. Las reacciones materiales se pueden representar de acuerdo con un esquema equivalente que consiste en un conjunto de elementos pasivos (Resistencia, capacitores, inductores) los cuales reproducen el comportamiento material.

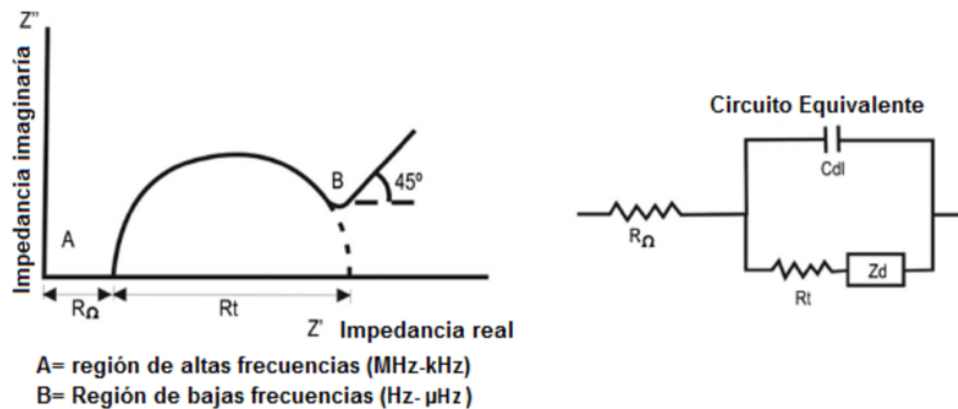
2.8.2 Diagramas

El método de trabajo utilizado en la técnica espectroscopia de impedancia no se limita a encontrar circuitos equivalentes que reproduzcan la reacción de los metales, sino que se basa en una teoría sólida, para explicar el comportamiento del sistema es necesario encontrar circuitos equivalentes que permitan sustentar esta teoría. y reproducir los resultados experimentales (Macdonald, 2005).

El vector de impedancia se puede representar de dos formas: mediante el diagrama de Argand, Nyquist y Bode que representa la impedancia en el plano complejo, caracterizándola por el módulo y su argumento, el diagrama de Nyquist, donde la parte imaginaria de la impedancia se expresa en función de la frecuencia relativa a la parte real, como se muestra en la Figura 2.12 en la imagen; y un gráfico de Bode que traza el módulo de impedancia y el ángulo de fase frente a la frecuencia (Conde, 2002).

Figura 2.12

Representación gráfica del Diagrama de Nysquit

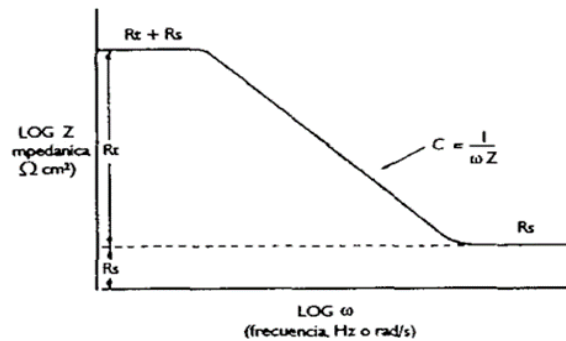


Nota. Diagrama de Nysquit obtenido de (Rivera-Corral, 2016)

Cada punto en el gráfico de Nyquist es una impedancia a una frecuencia específica. Este ejemplo muestra la respuesta de un circuito RC en paralelo. Por otro lado, el diagrama de Bode es un método que denota una forma de caracterizar la magnitud con respecto a la frecuencia, constando normalmente de dos gráficos separados donde se aprecian la magnitud y la fase versus la frecuencia respectivamente. La Figura 2.13 muestra ejemplos de los diagramas de bode para un circuito RC paralelo.

Figura 2.13

Representación gráfica del Diagrama de Bode



Nota. diagrama grafico de bode (Rivera-Corral, 2016)

El diagrama de Bode es un gráfico en el que se representa la amplitud (en decibelios) y la fase (en grados) de la respuesta en frecuencia de un material o dispositivo en función de la frecuencia en una escala logarítmica (figura 2.13). Este diagrama se utiliza para representar circuitos con múltiples frecuencias, y permite identificar circuitos equivalentes mediante la comparación de las curvas. Cada uno de estos diagramas tiene sus propias ventajas y limitaciones en términos de análisis y representación de la espectroscopia de impedancia (Orazem, 2006). El diagrama de Nyquist es útil para identificar circuitos equivalentes y el diagrama de Bode es útil para analizar la respuesta en frecuencia de un material o dispositivo. En resumen, los diagramas de Nyquist y Bode son herramientas útiles para representar y analizar los resultados de la espectroscopia de impedancia, permitiendo la identificación de circuitos equivalentes y el análisis de la respuesta en frecuencia de un material o dispositivo (Piratoba-Morales, 2010).

CAPITULO III. MATERIALES Y METODOS

En este capítulo, se presentan los métodos y montajes de los equipos y las técnicas empleadas utilizados en nuestra investigación. Describimos detalladamente el proceso de preparación de las muestras de óxido de aluminio con deposición de estaño (AAO y SnO). Asimismo, proporcionamos una descripción exhaustiva de la técnica de caracterización morfológica (SEM), así como las técnicas de espectroscopia de impedancia, UV-VIS. Además, abordamos las pruebas sensoras realizadas, incluyendo el diseño experimental y los parámetros evaluados.

3.1 Preparación de las muestras

Los pasos para la Preparación de la plantilla de aluminio son:

- Para el primer paso utilizaremos una cinta de aluminio de alta pureza (99.95% Merck) y 0.3 mm de espesor, cortaremos de manera circular con diámetro 15 mm, utilizando una tijera (figura 3.1).

Figura 3.1

Lámina y plantillas de aluminio.



Nota. En la figura observamos las tijeras y las láminas recortadas de forma circular

- Sumergir las muestras ya recortadas de aluminio dentro de un limpiador ultrasónico (VWR Symphony CAT No. 97043-986) lleno en agua destilada (figura 3.2), durante 10 minutos. Las ondas de ultrasonido inducen fuerzas de cavitación

que desprenden partículas débil y fuertemente unidas a la superficie metálica, removiendo eficientemente los contaminantes iniciales.

- Transferir las muestras recortadas de aluminio a un segundo recipiente con acetona y aplicamos ultrasonido durante 5 minutos para continuar el proceso de limpieza y remoción de posibles contaminantes.
- Pasar nuevamente las muestras circulares de aluminio a un baño ultrasonidos con agua destilada por 5 minutos para eliminar residuos de acetona.

Figura 3.2

Limpiadores ultrasónicos.



Nota. limpiadores ultrasónicos utilizados en la creación de plantillas de Al_2O_3 modelos VWR Symphony CAT No. 97043-986 y Ultrasonic Cleaner 100 W 50 Hz 220VAC.

3.1.1 Tratamiento Térmico

A fin de disipar tensiones mecánicas y obtener una superficie menos rugosa, las láminas circulares de aluminio fueron sometidos a un tratamiento térmico, el cual se realizó en una mufla tubular MKLAB, como aparece en la figura 3.3. El tratamiento térmico consistió en llevar las láminas desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de cocción de 500 °C a razón de 4 °C/minuto. Una vez alcanzados los 500°C, se sometieron a un tratamiento térmico durante 5 horas. Durante todo el

tratamiento se hizo fluir nitrógeno gaseoso de forma continua dentro de la mufla para evitar reacciones de oxidación en el proceso. Luego se dejaron enfriar de forma lenta y controlada dentro de la misma mufla, para evitar que se generaran nuevas tensiones o deformaciones en la estructura cristalina de las láminas de aluminio debido a los cambios bruscos de temperatura.

Figura 3.3

Mufla MKLAB.



Nota. Mufla MKLAB Junto a el cilindro de gas de nitrógeno

3.1.2 Preparación de la Solución de pulido químico

Reactivos:

- Ácido sulfúrico concentrado 95% - 98%(m/m), densidad 1.84 g/mL
- Ácido fosfórico concentrado 85%, densidad 1.70 g/mL

Cálculos:

1. El volumen del ácido fosfórico utilizado fue $= 150.4\text{g} \times \frac{1\text{ ml}}{1.7\text{ g} \times 0.85} = 104.1\text{ mL}$
2. El volumen de ácido sulfúrico utilizado fue $= \frac{15.4\text{ g}}{1.84\text{ g/mL} \times 0.965} = 8.7\text{ mL}$

Procedimiento:

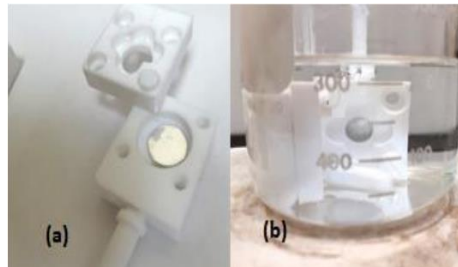
1. En un vaso de precipitados de 400 mL, se agregó 210,3 mL de agua destilada.
2. Se añadió lentamente y con agitación constante los 104,1 mL de ácido fosfórico concentrado.
3. Luego, se agregó lentamente y con agitación los 8,7 mL de ácido sulfúrico concentrado.
4. Se continuó con agitación constante hasta obtener la solución del pulido químico.

3.1.3 Pulido químico

Se trató químicamente las muestras en una solución de ácido sulfúrico al 4% m/m (H_2SO_4 95-98%) a fin de pulirlos químicamente. Las muestras circulares de aluminio fueron colocadas en porta muestras de teflón diseñados especialmente como se muestra en la figura 3.4.

Figura 3.4

Porta muestra de teflón sumergido en ácido sulfúrico.

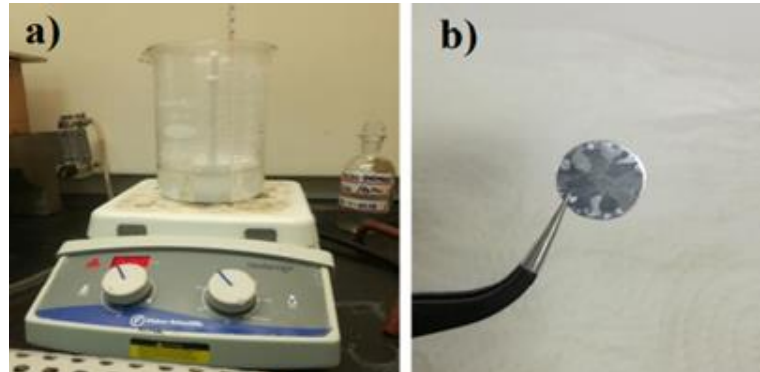


Nota. a) Muestra la celda de teflón utilizada para colocar la muestra. (b) Las muestras sumergidas en la solución del pulido químico.

El tratamiento químico se aplicó durante un periodo de 20 minutos a una temperatura ($70 \pm 1,0$) °C. La temperatura y homogeneidad de la solución química se controló con una plancha de calefacción con agitación magnética (ver figura 3.5 a) este tratamiento reduce el espesor de las muestras a un valor aproximado de ($200,0 \pm 2,1$) μm . En la Figura 3.5b, se observa una muestra pulida.

Figura 3.5

Proceso de pulido químico.



Nota. a) Muestra sumergida en ácido sulfúrico b) Muestra pulida

3.2 Anodizado

El anodizado es un proceso electroquímico donde se forma una capa de óxido sobre la superficie de un metal, al hacer pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito ácido ($C_2H_2O_4$, H_2SO_4 , C_2CrO_4) en el cual se encuentra sumergido el metal. Este procedimiento experimental de anodizado es realizado sobre láminas de aluminio, con el fin de generar una capa nanoporosa.

3.2.1 Preparación de Ácido oxálico 0.3 M

Los pasos realizados para la preparación de este ácido son los siguientes:

1. Se Pesó con una balanza analítica 18.91 gramos de di hidrato de ácido oxálico ($(COOH)_2 \cdot 2 H_2O$) en un vaso pequeño de 50 mL, asegurándose de que esté limpio y seco.
2. En un vaso químico de 400 mL, limpio y seco, se agregó agua destilada hasta alcanzar 300 mL. Se añadió el ácido oxálico y mezclo con un agitador magnético.
3. Fue transferido con precaución la disolución a un matraz aforado de 500 mL, también limpio y seco. Se enjuaga el vaso de 400 mL con agua destilada y agrega el lavado al matraz.

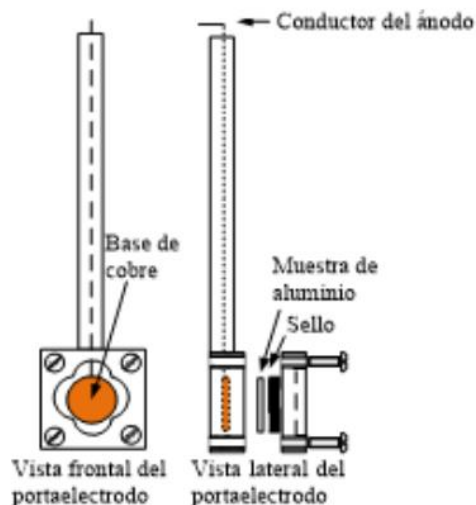
4. Se tuvo cuidado de no agregar exceso de agua durante el lavado, ya que el volumen final debía ser de 500 mL.
5. Se Utilizó una botella lavadora para ajustar el volumen final, asegurándose de que la parte inferior del menisco descansa en la marca de aforo. Se Marco alrededor del cuello del matraz.
6. Posteriormente, se cerró bien el matraz y se agitó de forma constante con un agitador magnético hasta obtener la solución de ácido oxálico.

3.2.2 Primer Anodizado

Para el primer anodizado, se colocaron las láminas de aluminio en los porta-muestras de teflón con un electrodo interno de cobre.

Figura 3.6

Esquema del porta muestra.



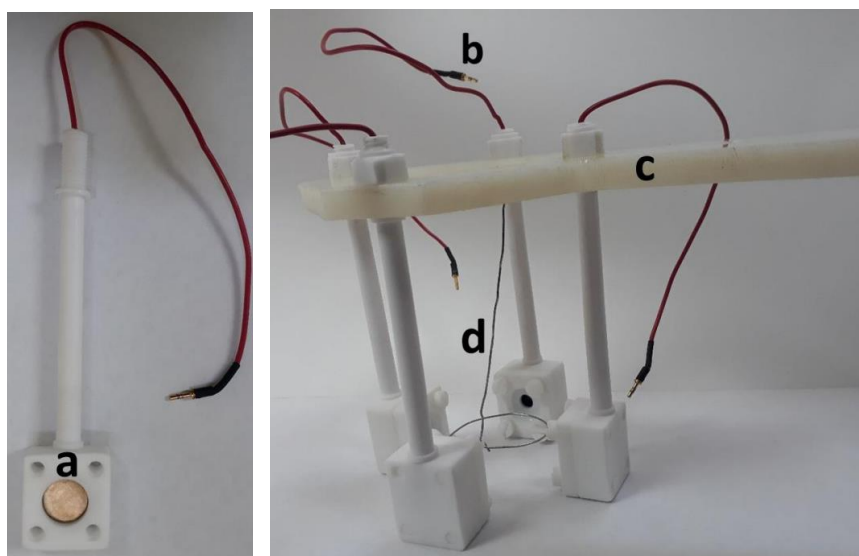
Nota. Esquema del porta muestras utilizado para anodizar. (Melgar, 2019)

Se utilizó un total de cuatro porta-muestras sostenidas con un mango circular de teflón, y se colocó un electrodo de platino en medio, creando así un sistema para el anodizado (figura 3.7).

Las láminas de aluminio dentro del porta muestras de teflón fueron sumergidas en una solución de ácido oxálico 0,3 M (Molar) a una temperatura constante de 0°C y se aplicaron diferentes voltajes (20, 40 y 60 V) por separado durante una hora para generar la capa de óxido deseada.

Figura 3.7

Sistema de porta-muestras para el anodizado.



Nota. a) Electrodo de bronce b) Conectores de los electrodos de bronce c) Mango de teflón d) Electrodo de platino.

Cabe destacar que la temperatura y concentración de la solución, así como el tiempo de anodizado, fueron cuidadosamente controlados para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

3.2.3 Preparación de la solución de decapado

Reactivos:

- Trióxido de cromo (CrO_3)
- Ácido fosfórico concentrado 85% (m/m), densidad 1.7 g/mL

Advertencia: El cromo hexavalente es cancerígeno. Se deben tomar todas las precauciones de seguridad necesarias. Usar equipo de protección personal adecuado (mascara, guantes, bata) y trabajar en una campana extractora.

Cálculos:

1. Para un Volumen total de solución: 309 g
2. La masa de CrO_3 requerida = $309 \text{ g} \times 0,018 = 5,6 \text{ g}$
3. Masa de ácido fosfórico = $1,030 \text{ g/mL} \times 300 \text{ g} \times 0,06 = 18,6 \text{ g}$
4. Volumen de ácido fosfórico a medir = $18,6 \text{ g} / (1,7 \text{ g/mL} \times 0,85) = 12,9 \text{ mL}$

Procedimiento:

1. En un vaso de precipitados, se agregó 286 g ($309 \text{ g} - 5,6 \text{ g} - 18,6 \text{ g}$) de agua destilada.
2. Se procedió a pesar cuidadosamente 5,6 g de trióxido de cromo (CrO_3) este se agrega lentamente al agua con agitación constante.
3. Luego se Midio 12,9 mL de ácido fosfórico concentrado el cual se añade lentamente al vaso con agitación constante.
4. Posteriormente, se agitó de forma constante con un agitador magnético hasta obtener la solución de ácido oxálico.

3.2.4 Decapado

Después del primer anodizado, se procedió a remover la capa de alúmina porosa formada en la superficie de las muestras mediante un proceso conocido como decapado. Este proceso se llevó a cabo sumergiendo las muestras en una solución de ácido crómico (H_2Cr_4) al 1.8% y ácido fosfórico al 6% a una temperatura constante de $(85,0 \pm 1,0)$ °C durante una hora (figura 3.8).

Figura 3.8

Proceso de decapado.



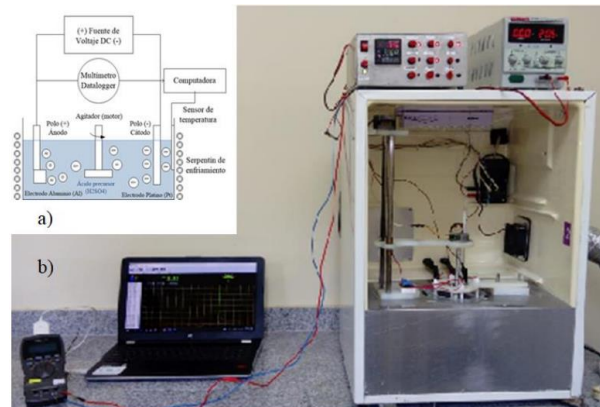
Nota. Decapado solución de ácido crómico (H_2CrO_4) al 1.8% y ácido fosfórico al 6%.

3.2.5 Segundo Anodizado

Durante el segundo proceso de anodizado, se mantienen los mismos valores de temperatura, voltaje y electrolito utilizados en el primer proceso (figura 3.9). La diferencia radica en el tiempo de duración, el cual se prolongó a 2 horas. Este aumento de tiempo permite mejorar la uniformidad de la capa de óxido. También es importante destacar que el segundo proceso de anodizado aumenta el espesor de la capa de óxido.

Figura 3.9

Equipo experimental de anodización.



Nota. (a) Diagrama del sistema de anodizado utilizado; (b) Equipo de anodizado.

3.2.6 Adelgazamiento de capa barrera

Pasada las dos horas del segundo anodizado, procedimos a aplicar el método de adelgazamiento de la capa barrera que se forma entre la alúmina y el sustrato de aluminio. Este procedimiento consiste en disminuir el voltaje de anodizado en un 10%, de manera gradual, hasta alcanzar 0 V. Por ejemplo, si el voltaje es de 20 V, se disminuye de 2 en 2 V; si es de 40 V, se disminuye de 4 en 4 V; y si es de 60V, se disminuye de 6 en 6 V.

El adelgazamiento de la capa barrera tiene el único propósito de garantizar que exista conducción eléctrica en el momento de la deposición del metal que se vaya a introducir en los poros.

3.3 Preparación y Electrodeposición

Para la preparación del sulfato de estaño se siguieron los siguientes pasos:

1. En un vaso de vidrio limpio de 450 o 500 mL, se añadieron 300 mL de agua destilada y un agitador magnético limpio.
2. Se pesaron con precisión 5.3 gramos de sulfato de estaño.

3. Pesar con precisión 3.5 gramos de ácido tartárico.
4. Se midieron con exactitud 3.5 mL de ácido sulfúrico concentrado (96-98%).
5. Se añadieron al vaso, de manera gradual y en este orden, el sulfato de estaño, el ácido tartárico y el ácido sulfúrico, observando cuidadosamente la disolución hasta obtener la solución de sulfato de estaño para la deposición.

La electrodeposición es un proceso que se utiliza para llenar los pequeños agujeros de las muestras de óxido de aluminio anódico. Para esto, se utiliza una solución especial que contiene iones de estaño como el sulfato de estaño octahidratado (SnSO_4) la solución electrolítica se complementa de agua destilada y ácido tartárico $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ como base, una vez finalizado esto se coloca la muestra en la solución y se mantiene en agitación constante a temperatura ambiente, entre 25 y 26°C. El ánodo utilizado fue un electrodo de platino (Pt), mientras que las muestras anodizadas es el cátodo, por último, se le aplica por 5 minutos un voltaje de 5, 10, 15 y 20 voltios a corriente alternan.

En la figura 3.10 podemos observar el proceso de electrodeposición de estaño en las muestras nanoporosas de óxido de aluminio.

Tabla 3.1

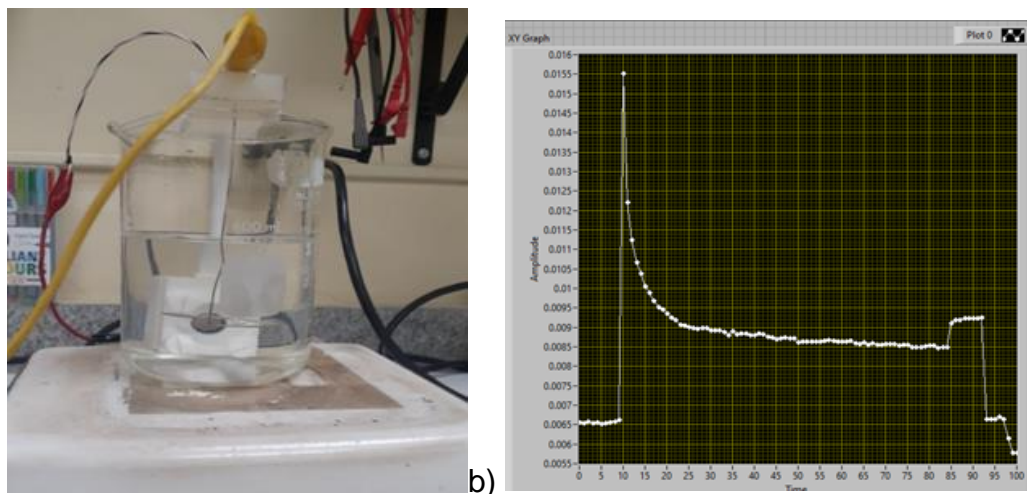
Parámetros de control en el proceso de electrodeposición

Muestra	Elemento precursor	Voltaje de deposición en corriente alterna (V)	Tiempo de deposición (s)
Anodizada a 20V	SnSO_4	20	300
Anodizada a 40V	SnSO_4	20	300
Anodizada a 60 V	SnSO_4	20	300

Posteriormente al electrodepositado, las muestras se lavaron con agua destilada para continuar con el siguiente paso, la formación del óxido de estaño. Para lograr esto, se aplicó un tratamiento térmico a las muestras anodizadas que previamente habían sido depositadas con estaño.

Figura 3.10

Proceso de electrodeposición.



Nota. En la figura a) Observamos el proceso de electrodeposición y en la b) Observamos la gráfica que se ve a través de la interfaz del software LabVIEW

Las muestras se sintetizaron en la mufla a una temperatura de 500°C en una atmósfera seca de aire seco durante un período de 5 horas para formar los nanotubos de SnO₂.

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Una vez finalizado el proceso de crecimiento de nanotubos de óxido de estaño en las muestras de óxido de aluminio anodizado (AAO), llevamos a cabo un análisis de caracterización morfológica. Este análisis se realizará en las muestras de óxido de aluminio anodizado, tanto aquellas sin deposición de óxido de estaño como aquellas con dicha deposición. Durante este análisis, examinaremos las muestras de óxido de aluminio anodizado a diferentes voltajes, incluyendo 20, 40 y 60 volts. De esta manera, podremos observar las variaciones en la morfología de las muestras, como los diámetros de los poros, la densidad de los poros y el espesor de la capa de óxido de aluminio, en función del voltaje aplicado durante el proceso. Además, nuestro objetivo es estudiar los nanotubos de óxido de estaño (SnO_2) que se han formado en la membrana de las películas nanoporosas de óxido de aluminio anodizado (AAO), por lo que también analizaremos las muestras de óxido de aluminio anodizado con deposición de óxido de estaño.

Estas muestras fueron estudiados a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) el cual utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen por lo que sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro. Las micrografías de la sección transversal de las muestras se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo Zeiss Evo 40 VP, perteneciente al Laboratorio de Microscopía del Instituto de Investigaciones Tropicales Smithsonian (STRI por sus siglas en inglés) Figura 3.11. Las imágenes fueron realizadas empleando un potencial de aceleración de 15 kV y detectores de electrones secundarios.

Figura 3.11

Microscopio electrónico de barrido.



Nota. Microscopio electrónico de barrido, marca ZEISS EVP 40.

Para la preparación de nuestras muestras se requieren que las muestras sean conductoras en el caso que no sea como fue la mayoría de las muestras que fabricamos, se procederá a recubrir con una fina capa de oro/paladio (60% - 40%) para hacerlas conductoras de electrones secundarios.

3.5 Espectroscopia ultravioleta visible (US-V)

Para caracterizar las películas nanoporosas de óxido de aluminio, se utilizó un espectrofotómetro ultravioleta visible de la marca Shimadzu, modelo UV-1800, del Laboratorio Pierre et Marie Curie de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad Tecnológica de Panamá (ver figura 3.12). Este equipo es capaz de medir el porcentaje de reflectancia espectral de diferentes longitudes de onda en incrementos de 0,2 nanómetros, para producir un espectro de reflectancia que proporciona información sobre las propiedades ópticas de la muestra.

El espectrofotómetro funciona iluminando la muestra con luz blanca y midiendo la cantidad proporcional de luz reflejada por una superficie como una función de las longitudes de onda.

Figura 3.12

Espectrofotómetro ultravioleta.



Nota. espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-V).

Específicamente, el espectrofotómetro UV-1800 de Shimadzu es un equipo de doble haz que permite realizar una gran variedad de aplicaciones, incluyendo cuantificaciones fotométricas y de proteínas.

Para la realización de las mediciones, se configuró el espectrofotómetro con velocidad de escaneo media y con un intervalo de muestreo de 0,2 nm. Las medidas se llevaron a cabo en un rango fotométrico de 190 nm hasta 1100 nm, y se obtuvieron los espectros de reflectancia de las películas nanoporosas de óxido de aluminio.

Es importante destacar que la reflectancia espectral es la relación entre la intensidad de la luz reflejada y la luz incidente, medida con respecto a una referencia blanca estándar.

De esta manera, se obtuvo información precisa sobre las propiedades ópticas de las películas nanoporosas de óxido de aluminio, lo que permitió su posterior caracterización y análisis.

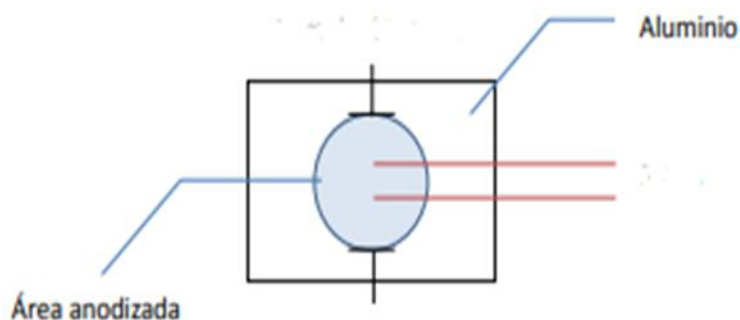
3.6 Espectroscopia de impedancia

La espectroscopía de impedancia es una técnica ampliamente utilizada en la física y la química para medir las propiedades eléctricas de los materiales. Para realizar estas mediciones de manera precisa y confiable, es necesario seguir un método experimental adecuado.

En primer lugar, se deben seleccionar las muestras que se desean medir y prepararlas de manera apropiada. Esto implica acondicionar las muestras y conectarlas correctamente a los terminales del instrumento, utilizando contactos de cobre como se muestra en la Figura 3.13.

Figura 3.13

Esquema de la muestra preparada con sus electrodos.



Nota. Los electrodos se colocaron sobre el área anodizada con un epoxico de plata. Luego, se procede a conectar el instrumento de medición, en este caso, utilizamos el HIOKI IM3570 (ver figura 3.14). Es importante encenderlo y configurarlo en el modo de medición de impedancia. También se deben establecer la frecuencia de medición deseada y el rango de impedancia adecuado.

Una vez que el HIOKI IM3570 está conectado y configurado, es necesario ajustar el software LabVIEW. Esta herramienta proporciona una interfaz gráfica de usuario que permite visualizar los resultados en tiempo real y realizar el procesamiento de los datos de impedancia.

Figura 3.14

Montaje del software LabVIEW con equipo de impedancia.



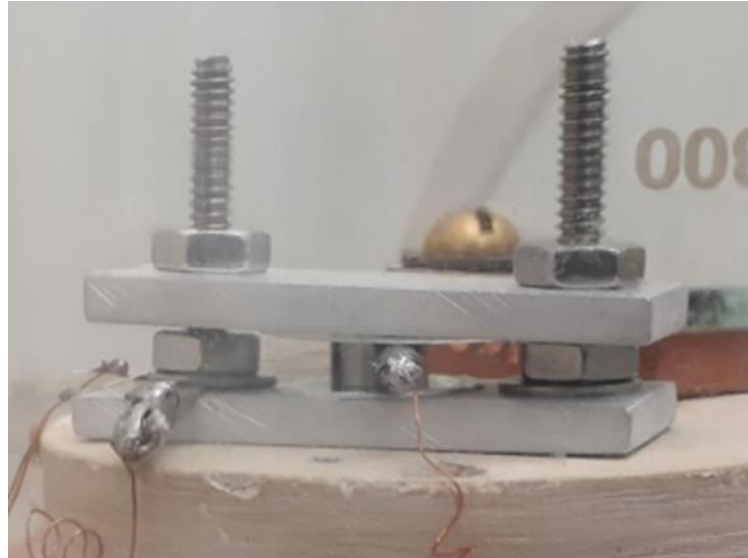
Es fundamental destacar que se requiere tener un conocimiento sólido de la técnica y seguir los procedimientos de seguridad necesarios para evitar daños al equipo. De esta manera, se obtendrán mediciones precisas y confiables.

3.7 Prueba sensoras

Las pruebas sensoras realizadas en las películas nanoporosas de óxido de aluminio (Al_2O_3) con deposición de estaño se llevaron a cabo utilizando el método de medición de la capacitancia (emparedado). Para ello ver la figura 3.15. Este método es ampliamente utilizado en la medición de nivel capacitivo y se basa en el cambio de capacitancia.

Figura 3.15

Arreglo experimental para la prueba sensora.



Nota. Arreglo experimental del sistema emparedado para el sensor nanoporoso de alúmina con deposición de estaño.

En nuestro estudio, utilizamos un multímetro KEITHLEY modelo 2110 de 6½ dígitos, como se muestra en la figura 3.16, para medir la variación en la capacitancia.

Figura 3.16

Multímetro KEITHLEY.



Nota. Multímetro KEITHLEY, modelo 2110 51/2, usado para la medición en el cambio de la capacitancia.

Conectamos las terminales del multímetro a las capas externas de la muestra sensora nanoporosa de Al_2O_3 con deposición de estaño.

El método emparedado por capacitancia es una técnica no destructiva y no invasiva que se utiliza comúnmente en la caracterización de materiales, incluyendo películas delgadas y materiales nanoestructurados. Es una técnica muy versátil que nos permite medir una amplia gama de propiedades eléctricas y dieléctricas de los materiales. Utilizamos las muestras de óxido de aluminio con deposición de óxido de estaño en los poros para sensar la humedad a diferentes concentraciones. Las características sensoras de las muestras con SnO_2 fueron obtenidas a través de un montaje experimental sistema bastante sencillo montado para tal finalidad (ver figura 3.17).

El sistema experimental utilizado en este estudio se compone de una cubierta (campana de vidrio) y una cámara de mezcla (Kitasato) es un dispositivo utilizado en química y biología para mezclar líquidos de manera controlada.

Figura 3.17

sistema utilizado para realizar la prueba sensor.



Nota. sistema utilizado para realizar la prueba sensora en la campana de vidrio esta la muestra anodizada con oxido de estaño y se le inyecta humedad.

En la cámara, se llevó a cabo la mezcla de aire seco con una humedad relativa aproximadamente 25% proveniente de un compresor, y agua destilada a temperatura ambiente (25°C), que se introdujo a través de un inyector de líquido. La temperatura del sensor se midió mediante un Sensor comercial EXTECH de humedad relativa.

El sensor nanoporoso de alúmina con deposición de óxido de estaño se colocó en una forma de sándwich o emparedado, tales muestras se colocaron en una prensa y se presionaron con una pieza cilíndrica de acero inoxidable de 0.5 cm de diámetro para crear un capacitor, con el material dieléctrico en medio de dos placas de aluminio, como se muestra en la figura 3.14, El sensor se ubicó dentro de la campana de vidrio junto con un sensor comercial de humedad, con el propósito de monitorear y mantener constante la humedad relativa.

De esta manera, se aseguró que las condiciones de humedad se mantuvieran estables y reproducibles durante todo el experimento. Las pruebas se llevaron a cabo introduciendo un volumen constante de agua destilada a un flujo de aire seco constante. Se utilizó un valor constante de 400 $\mu\text{L/L}$ para el volumen de agua destilada en todas las pruebas, mientras que la velocidad de flujo proporcionada fue de 1 LPM. Cada una de las muestras sinterizadas se probó dentro de la cubierta bajo las mismas condiciones para poder medir las variaciones de capacitancia (nF) en función del tiempo. Se utilizó un datalogger marca Extech con sensor tipo K para monitorear los datos de humedad dentro de la cámara. El registro de los datos experimentales de capacitancia se obtuvo con un multímetro digital Kitley, junto con el software LabVIEW de alta precisión marca Tektronic que presenta una precisión de 0,1 pF.

Es importante destacar que se realizaron múltiples pruebas para asegurar la reproducibilidad de los resultados (Forzani, 2019). Cada muestra sinterizada se probó al menos tres veces para obtener un promedio y una desviación estándar confiables. Además, se llevaron a cabo pruebas de control para verificar la estabilidad de las condiciones de humedad y flujo de aire durante todo el experimento para así permitir la medición precisa y reproducible de las variaciones de capacitancia en función del tiempo en muestras sinterizadas, lo que proporcionó información valiosa sobre sus propiedades sensoras

CAPITULO IV. RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización realizadas en las muestras nanoporosas de óxido de aluminio (Al_2O_3) y las muestras con deposición de óxido de estaño (SnO_2). Se detallan los hallazgos obtenidos mediante estas técnicas, las cuales se analizan en profundidad para comprender mejor las propiedades y características de las muestras.

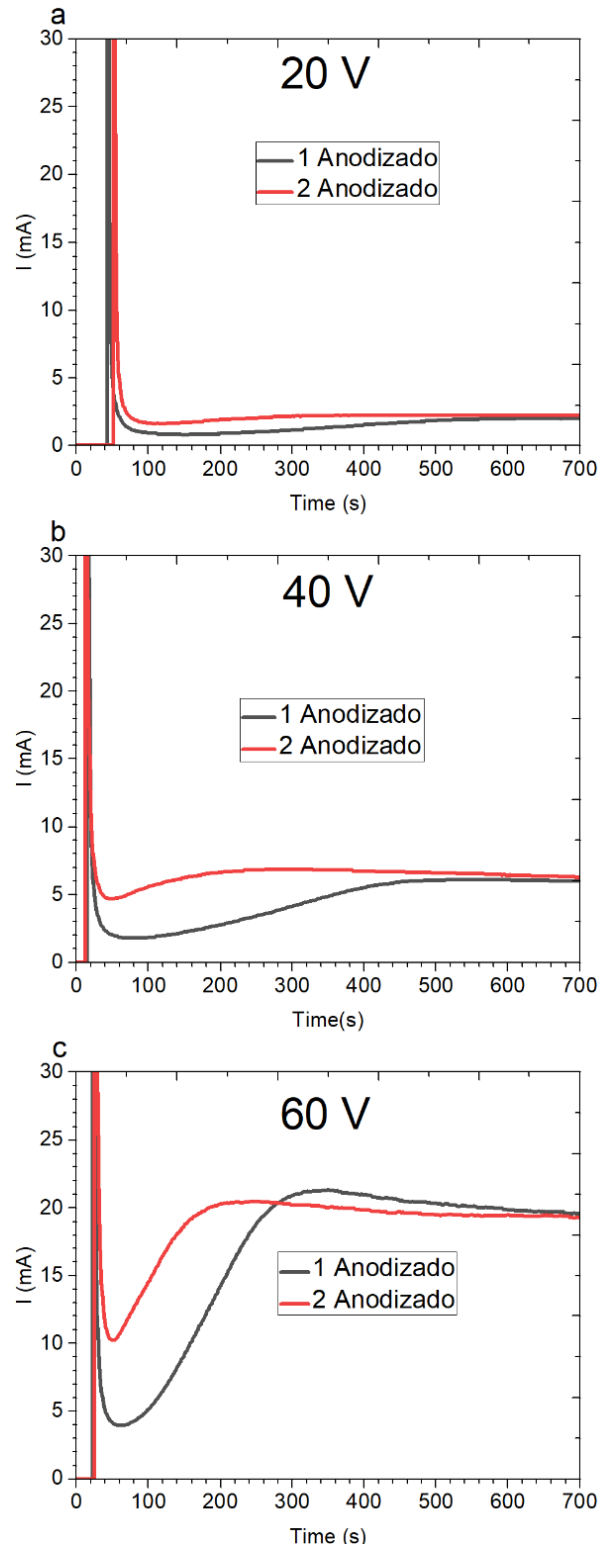
4.1 Primer y segundo anodizado

Los resultados obtenidos de las muestras sometidas al primer y segundo anodizado con voltajes de 20V, 40V y 60V en un electrolito de ácido oxálico 0.3M ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), mostraron la formación de poros con un diámetro en el rango de nanómetros, lo que indica una excelente calidad en el proceso. Sin embargo, al aumentar el voltaje a 80V, se observó un aumento significativo en la corriente, llegando a alcanzar los 80mA y provocando la quema de las muestras. Estos resultados nos permitieron concluir que no es recomendable anodizar a voltajes mayores a 70V para evitar daños irreparables en las muestras. Es importante destacar que estos resultados se obtuvieron gracias a la cuidadosa manipulación de los parámetros del proceso de anodización, lo que permitió obtener muestras de alta calidad con porosidad controlada.

En la figura 4.1 se pueden observar los gráficos que indican cómo la corriente aumenta a medida que se incrementa el voltaje, y cómo las muestras anodizadas a diferentes voltajes presentan diferencias cualitativas.

Figura 4.1

Grafica de la corriente en función del tiempo.



Nota. Grafica de la intensidad de corriente versus el tiempo a voltaje.

Durante el proceso de anodizado, la corriente eléctrica (densidad de corriente) que fluye entre los electrodos depende de varios factores. En este estudio utilizamos ácido oxálico, el cual es un electrolito más débil comparado con el ácido sulfúrico reportado en otros trabajos.

En nuestras muestras, la densidad de corriente aumenta al subir el voltaje aplicado, pero se estabiliza alrededor de 1,9mA cuando se aplica 20 Voltios (V). En contraste, un estudio previo de (Sulka, 2006) en el cual midió una densidad estable de 7.5mA, pero trabajando a solo 20 V, al usar en su caso ácido sulfúrico que es más fuerte como electrolito.

Esta comparación resalta que tanto la temperatura como el voltaje influyen significativamente en la velocidad de formación de los nanoporos durante el anodizado, la cual está directamente relacionada con la densidad de corriente resultante.

La grafica 4.1 concuerdan con los reportados en la literatura de (Salerno, 2014) para diferentes condiciones, confirmando las etapas universalmente identificadas durante la generación de nanoporosidad en aluminio anodizado. Debemos destacar que la comparación entre los anchos del primer y segundo anodizado es evidencia del ordenamiento de los poros en una red hexagonal. Existe una disminución del ancho del primer y el segundo anodizado para cada uno de los voltajes aplicados. Esta variación se puede apreciar en la tabla 4.1

Tabla 4.1*Datos de los anodizados a diferentes voltajes*

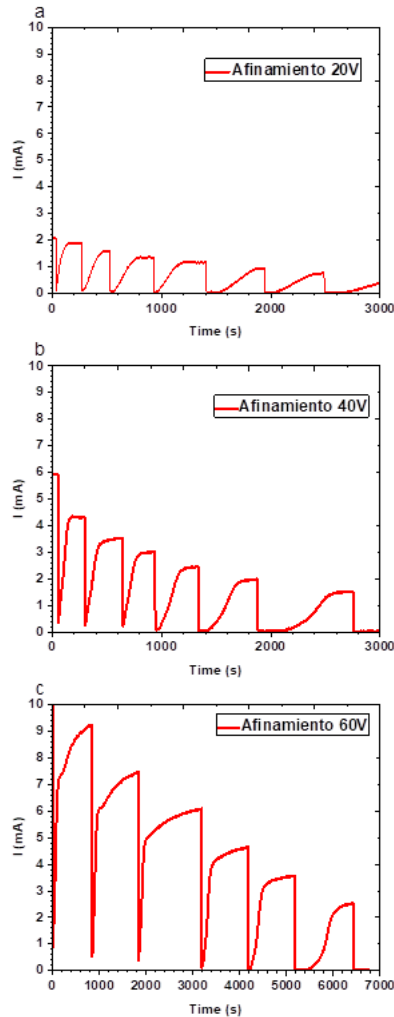
Muestra anodizada	Ancho del primer anodizado	Ancho del segundo anodizado	Corriente constante del primer anodizado	Corriente constante del segundo Anodizado
20 V	513 s	278 s	1,9 mA	2,2 mA
40 V	479 s	195 s	5,1 mA	5,7 mA
60V	305 s	188 s	18 mA	19 mA

4.2 Afinamiento

La técnica de afinamiento es muy útil para disminuir el espesor de la capa barrera y de esta manera garantizar que se pueda depositar metales en el fondo de los poros. Para el caso nuestro, el metal a depositar es el estaño. Esta técnica se basa en la disminución gradual del voltaje aplicado hasta que la corriente de anodización se estabilice a un valor de cero. Es importante informar que este proceso de disminución del voltaje se realiza en el segundo proceso de anodizado. Se podrá apreciar este proceso de afinamiento de la capa barrera en la figura 4.2 para las tres plantillas utilizadas.

Figura 4.2

Graficas de afinamiento.



Notas. Se observa la disminución del voltaje al 10% desde la muestra con menor anodizado a la muestra con mayor anodizado.

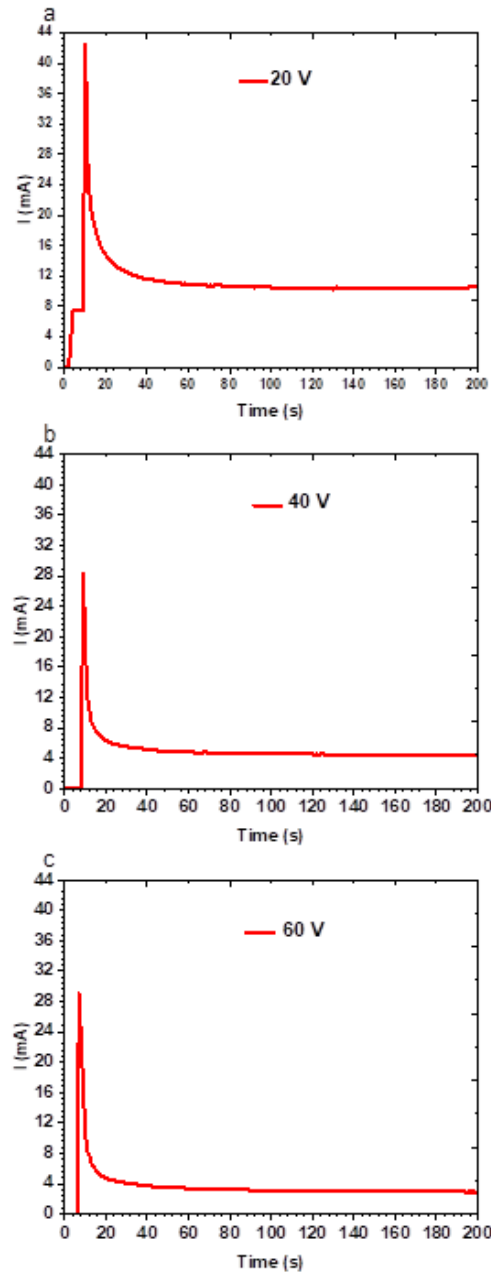
4.4 Electrodeposición de óxido de estaño

La disminución del voltaje en el segundo proceso de anodizado garantiza que el grosor de la capa barrera de óxido de aluminio o alúmina sea cada vez más pequeño garantizando que el estaño metálico pueda depositarse en los poros con mayor rapidez. Ya que está demostrado que una capa barrera más delgada da lugar a una disminución considerable de la barrera potencial para que las partículas de estaño se adhieran a el fondo de los poros de la capa barrera durante el proceso de

electrodeposición. Se ha demostrado que cuando esta capa es más delgada, mejora notablemente que los nanotubos llenen los poros de manera uniforme y rápida. Así llegan en mayor cantidad hasta el fondo del canal durante la electrodeposición, permitiendo un crecimiento homogéneo de los nanotubos en toda la longitud del poro. En la figura 4.3 se aprecia la gráfica de corriente versus el tiempo (I vs t) del proceso de deposición de estaño durante 5,0 minutos a un voltaje AC de 20V en las diferentes plantillas de óxido de aluminio anodizadas a 20 V, 40 V y 60 V. En la gráfica 4.3 se muestra que, durante el proceso de electrodeposición, la corriente inicialmente aumenta hasta un pico máximo, para luego descender y estabilizarse en un valor constante. Este proceso se repitió en todos los experimentos realizados, indicando un mecanismo consistente en las muestras. Esto ocurre, porque inicialmente hay muchos iones de estaño libres que se movilizan rápidamente, haciendo que la corriente aumente rápidamente hasta un valor pico máximo, como se observa en la gráfica 4.3. Luego, a medida que los iones se van depositando dentro de los poros del aluminio, hay menos iones libres en la solución y por tanto la corriente comienza a disminuir para finalmente alcanzar el equilibrio dinámico entre la generación de nuevos iones en el electrodo y la tasa de deposición, estabilizándose en un valor constante de corriente para el resto del proceso. Este voltaje de 20 V_{AC} como el tiempo de deposición de 5 minutos garantizan que las plantillas tengan el mismo contenido de estaño.

Figura 4.3

Graficas de deposición de estaño.



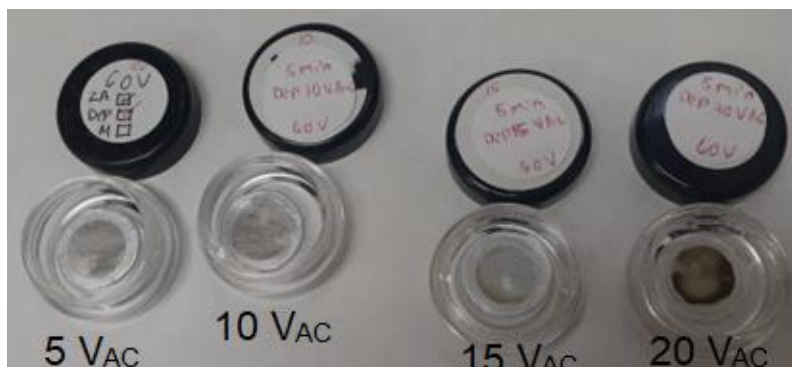
Nota. Todas las plantillas de Al_2O_3 fueron depositadas durante 5 minutos a corriente alterna.

Inicialmente en el proceso de deposición se ensayó un tiempo de 5,0 minutos a un voltaje de (5, 10, 15 y 20) V_{AC} en las plantillas de 20 V, 40 V y 60 V de segundo

anodizado. En la figura 4.4 se aprecia la imagen de la plantilla de 60 V con diferentes coloraciones de deposición de estaño.

Figura 4.4

Muestras de óxido de aluminio con deposición de estaño.



Nota. Muestras la plantilla de óxido de aluminio 60V de segundo anodizado con deposición de estaño a diferentes voltajes AC y 5,0 minutos.

La coloración oscura es una garantía de que los poros están suficientemente llenos con estaño metálico. Finalmente se escogió el voltaje de deposición de 20 V_{AC}.

4.3 Morfología

La micrografía del SEM (Figura 4.5) revela la formación de dominios con una estructura altamente ordenada de los nanoporos en forma hexagonal sobre la superficie de alúmina anodizada. Cada imagen tiene una magnificación de 300kX y una escala de 400 nm.

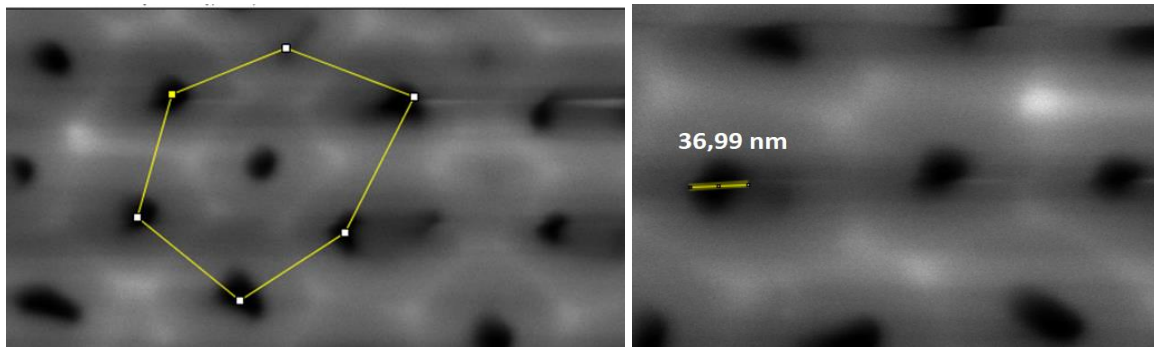
Esta organización hexagonal se destaca aún más en las imágenes de mayor aumento. Este patrón permite realizar análisis tanto cualitativos como cuantitativos de parámetros críticos de la red de nanoporos, incluyendo la distancia interporal y el área porcentual de los poros.

Estos parámetros estructurales impactan las propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas de este material. Por tanto, la confirmación experimental de la estructura

hexagonal nanoporosa en las muestras de alúmina anodizada constituye un resultado fundamental para desarrollos tecnológicos.

Figura 4.5

Forma ordenada en panal.



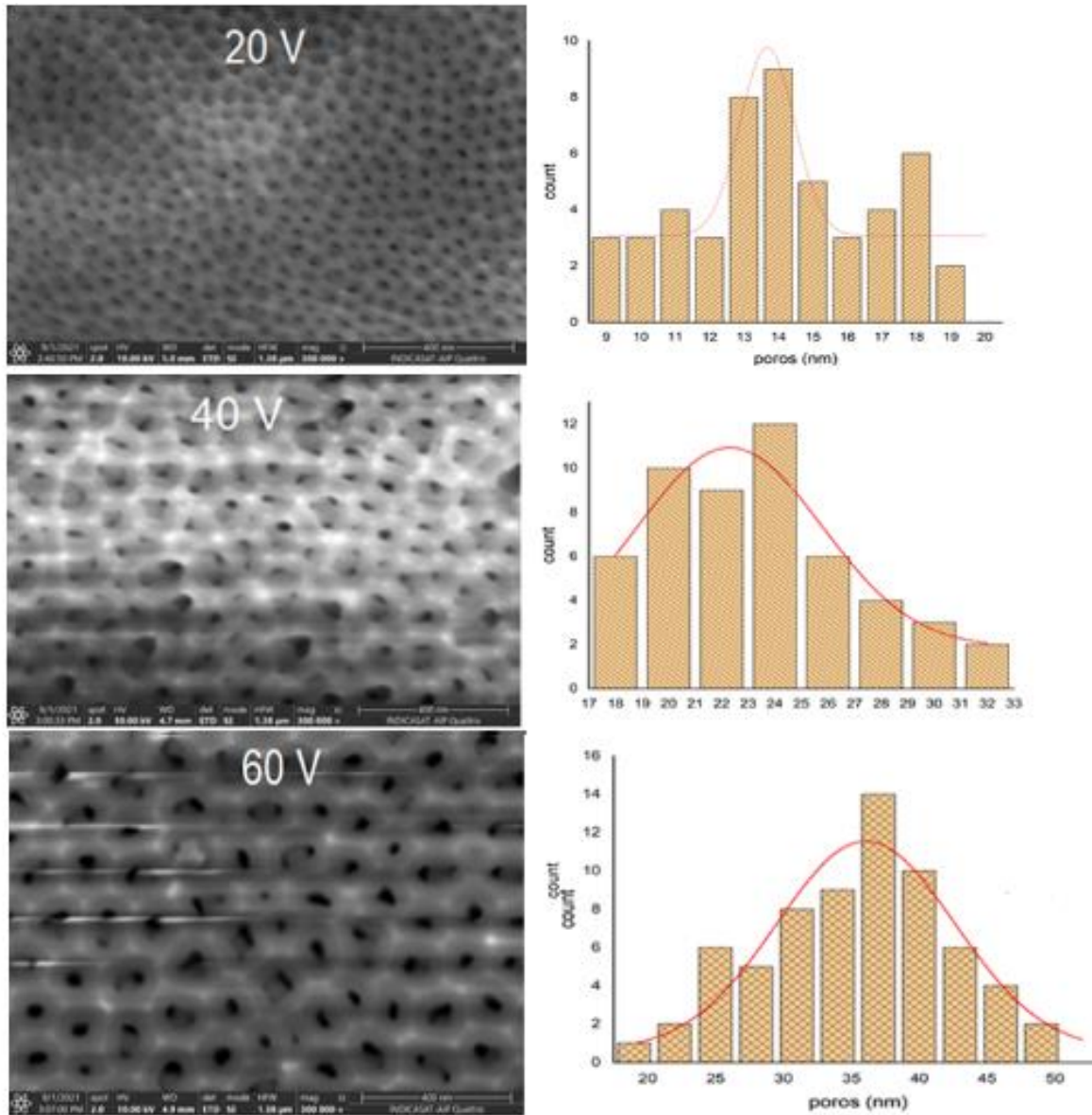
Nota. Se observa la forma ordenada de panal. Esta microscopía fue tomada de una muestra anodizada de 60 V.

En este trabajo se estudió influencia del voltaje de anodización (20, 40 y 60) V con un tiempo de anodizado de 1 hora para el primer anodizado y 2 horas para el segundo anodizado, a fin de comparar la morfología de las muestras. La Figura 4.5 muestra la microscopía de la superficie de la película de AAO a 20, 40 y 60V de segundo anodizado, donde se puede observar una superficie nanoporosa compacta con una distribución homogénea de poros. Además, se pueden apreciar agrupamientos de poros con alto grado de ordenamiento, denominados dominios, los cuales son típicos del aluminio anodizado.

Mediante un proceso estándar de análisis de imagen utilizando el programa ImageJ, se determinó la distribución de los poros para cada una de las muestras de óxido de aluminio OAA. Este programa nos permitió obtener el diámetro de poro (D_p) y la distancia entre poros (D_{int}), el espesor de la pared (W), el diámetro de la celda hexagonal del poro (D_c) y el espesor de la sección transversal de la película (d).

Figura 4.6

Microscopía electrónica de barrido (SEM) para las tres plantillas de óxido de aluminio nanoporoso.



Nota. se observa las micrografías y el estudio estadístico.

Es importante destacar que el tamaño de los poros depende exclusivamente del potencial aplicado durante el anodizado. Por lo tanto, el estudio estadístico de la distribución de tamaños de poro en la superficie de la muestra permite aproximar los parámetros morfológicos de interés, lo cual es crucial para caracterizar las

propiedades de la película de AAO y entender la repetición del arreglo hexagonal de poros. Partir de los factores geométricos, se puede aproximar el valor de algunos parámetros morfológicos de interés, tales como:

a) La *porosidad* de la muestra (P), la cual define la relación del área de la superficie ocupada por poros y el área de la superficie total de la muestra está dada por la ecuación (Sulka, 2006).

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \quad (36)$$

Donde D_p es el diámetro del poro y D_{int} es la distancia interporal adyacentes. En la ecuación 36 la porosidad de la muestra es proporcional al cuadrado de la razón D_p / D_{int} lo que sugiere que la porosidad debe ser una función cuadrática de tensión empleada en el proceso de anodización (Stępniewski, 2014).

b) La *distancia interporal* la cual describe la separación entre dos poros adyacentes sobre la superficie de la película nanoporosa es directamente proporcional al potencial U de trabajo empleado en el proceso de anodización está descrita por la ecuación:

$$D_{int} = KU \quad (37)$$

K es una constante de proporcionalidad cuyo valor es de aproximadamente $k \approx 2,5 \frac{\text{nm}}{\text{V}}$

La relación entre D_{int} y U ha sido reportada por (Chazalviel, 2000), quien observó que esta condición garantiza que no se generen nuevos poros entre los poros existentes en la superficie de la muestra. El valor de la constante k reportado corresponde a un electrolito de ácido sulfúrico.

c) *Densidad de poros* describe el número de poros creados durante el proceso de anodización en 1 cm² de superficie de la muestra, y está dada por la ecuación 20 (Salerno, 2014).

$$\rho = \frac{2 \times 10^{14}}{\sqrt{3} (D_{entre\ poro})^2} \left[\frac{poros}{cm^2} \right] \quad (38)$$

La figura 4.7 muestra la relación entre el diámetro promedio de los nanoporos y la distancia promedio entre ellos en función del voltaje aplicado durante el proceso de anodizado. Como se puede apreciar en la gráfica, existe una clara tendencia al aumento en el diámetro de los nanoporos a medida que se incrementa el voltaje aplicado. La pendiente de la gráfica de diámetro de poros vs voltaje es de $(0.53 \pm 0.05) \frac{nm}{V}$, lo que indica que la tasa de crecimiento del diámetro de los poros es relativamente constante y predecible.

Además, la distancia entre los nanoporos también experimenta un incremento al aumentar el voltaje aplicado durante el anodizado. La pendiente de la gráfica de distancia entre poros vs voltaje es de $(1.28 \pm 0.18) \frac{nm}{V}$, lo que sugiere que el aumento en la distancia entre poros es más pronunciado que el aumento en el diámetro de los poros. Cabe destacar que el espesor de la película de óxido de aluminio anodizado (AAO) se mantiene constante durante el proceso de anodizado, debido a que este valor solo se ve afectado por el tiempo de anodizado y no por el voltaje. En este sentido, los resultados indican que es posible controlar el tamaño y la distribución de los nanoporos en la película de AAO al ajustar el voltaje aplicado durante el anodizado. Esta información puede ser útil para la fabricación de películas de óxido de aluminio

anodizado (AAO) con propiedades específicas y controladas para su uso en diversas aplicaciones.

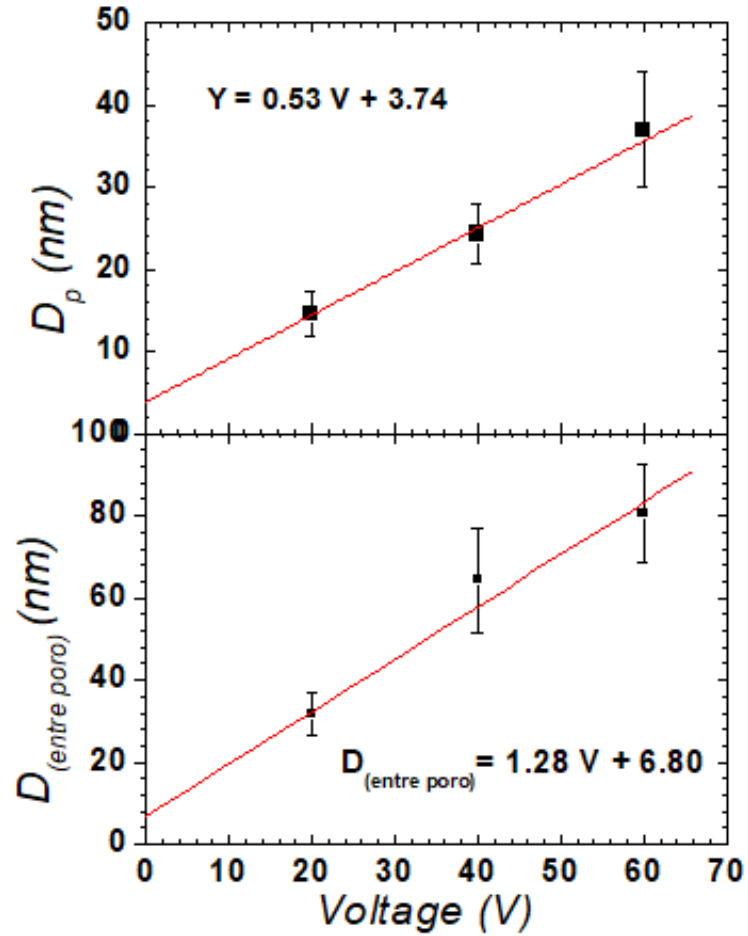
En base a esto, los resultados obtenidos permitirían optimizar el proceso de anodización para fabricar poros de un tamaño deseado, determinando fácilmente el rango de voltaje necesario aplicar para lograr el diámetro de poro específico.

En la figura 4.8 se muestra la película nanoporosa vista de perfil con un microscopio óptico dando como resultado el valor aproximado de $(1.88 \pm 0,07) \mu m$. Al comparar estos resultados con los de otras investigaciones, como las de (Fabregas, 2019), se puede concluir que el ácido oxálico 0,3 M como electrolito produce películas nanoporosas más delgadas que el ácido sulfúrico.

En la tabla 4.2 se aprecia cada uno de los parámetros indicadores de la geometría aquí descritas.

Figura 4.7

Grafica del diámetro de los poros y la distancia entre poros en función del voltaje de anodización.



Notas. diámetro de los poros y la distancia entre poros en función del voltaje de anodización.

Figura 4.8

Medida del espesor de la capa porosa.

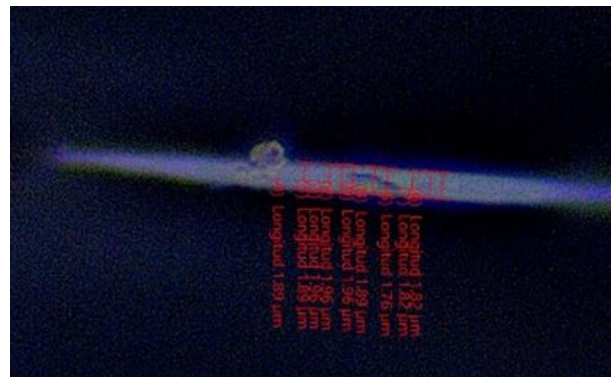


Tabla 4.2*Lista de parámetros indicadores de la geometría de las películas de AAO*

voltaje	$D_p(nm)$	$D_{entre\ poro}(nm)$	$P(\%)$	$\rho\left(\frac{poro}{cm^2}\right) \times 10^{10}$	$d(\mu m)$
20V	$(14,58 \pm 2,77)$	$(31,75 \pm 5,25)$	19%	$(11,15 \pm 1,02)$	$(1,88 \pm 0,07)$
40V	$(24,28 \pm 3,55)$	$(64,45 \pm 12,73)$	34%	$(2,76 \pm 1,35)$	$(1,88 \pm 0,07)$
60V	$(36,99 \pm 6,99)$	$(80,52 \pm 11,76)$	42%	$(1,78 \pm 1,78)$	$(1,88 \pm 0,07)$

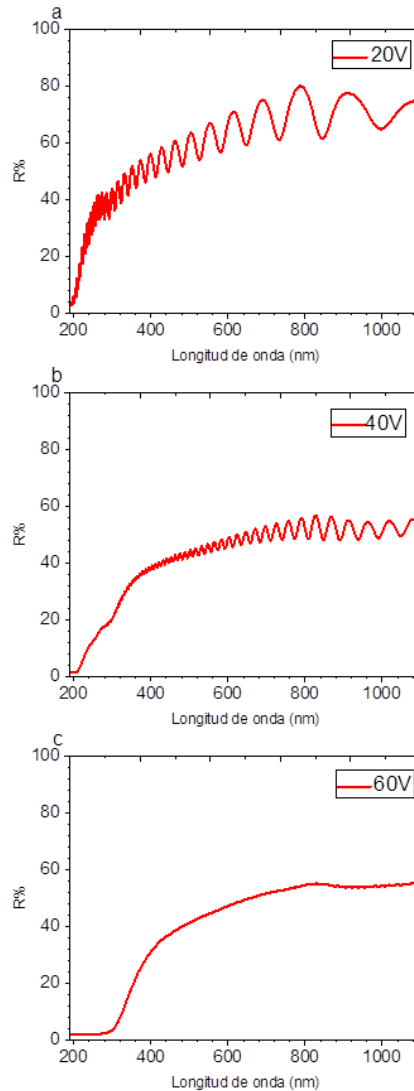
En la tabla 4.2 se observan los parámetros calculados a través de la caracterización morfológica, observamos el diámetro de los poros, el porcentaje de porosidad la densidad de poros la distancia entre poros y el espesor de la capa barrera medida con el microscopio óptico, de estos parámetros, podemos observar cómo el diámetro de los poros aumenta con el incremento del voltaje, mientras que la densidad de poros disminuye. Esto se debe a que, al aumentar el voltaje, los poros se agrandan y, en consecuencia, hay menos volumen ocupado por los poros. También observamos que el porcentaje de porosidad aumenta a medida que se incrementa el voltaje durante el segundo anodizado. Esta tabla es crucial ya que refleja de manera clara los resultados obtenidos. Es importante tener en cuenta que, según la teoría, el espesor de la capa barrera se mantiene constante si el tiempo de anodizado se mantiene igual.

4.4 Espectroscopia por ultravioleta visible

En este apartado se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las muestras anodizadas estudiadas. Se inicia con la representación del espectro UV-Vis, el cual se relaciona con la reflexión especular de dichas muestras, que corresponden a las plantillas sin la deposición de estaño. La figura 4.9 ilustra estos espectros, proporcionando una base para la discusión de los efectos de la anodización en las propiedades ópticas de los materiales analizado.

Figura 4.9

Reflexión de muestras anodizadas a 20, 40 y 60 V.



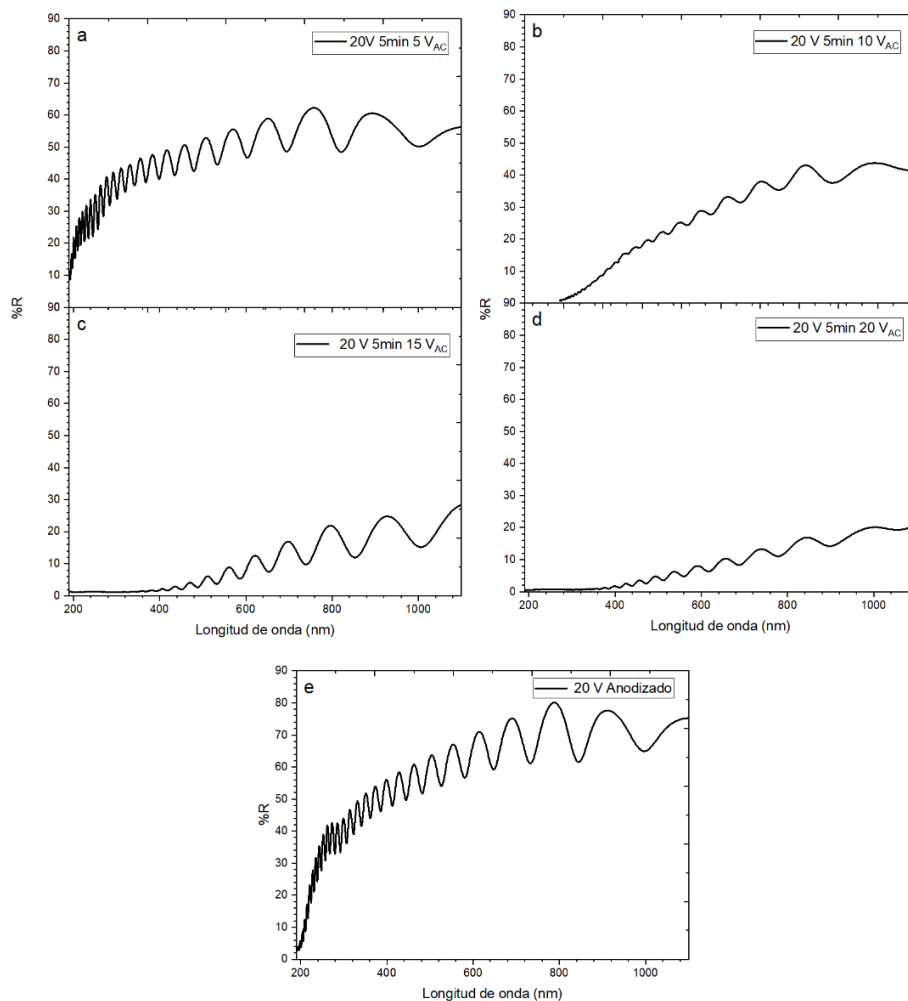
Se observa que la muestra anodizada a 20 V alcanza una reflectancia máxima de alrededor del 80%, superando significativamente a las muestras anodizadas a 40 V y 60V, las cuales presentan una reflectancia de aproximadamente 56%. Además, se aprecian diferencias en los patrones de interferencia óptica: la muestra de 20V exhibe franjas de interferencia observable (fringes) más anchas (~ 250 nm) en comparación con la de 40 V (~ 26 nm), mientras que en la muestra de 60 V prácticamente no se distinguen franjas. Podemos afirmar, poros más pequeños en diámetros y más compactas se aprecia una reflexión mayor comparándolas con las otras muestras con poros progresivamente mayores (40 V, 60 V). El tamaño de los poros está asociado a los fringer y a la reflectancia. A medida que aumenta el diámetro de los poros disminuyen los fringer y el porcentaje de la reflectancia. El factor determinante de las diferencias ópticas observadas sería la nanoestructura porosa generada con cada voltaje. Por lo cual, podríamos concluir que la distancia entre poros consecutivos emerge como un factor crucial que determina las propiedades ópticas del material.

A continuación, nos concentramos en la comparación de la plantilla de 20 V del segundo anodizado y la deposición de estaño a diferentes voltajes con corriente alterna (V_{AC}) y manteniendo el mismo tiempo de deposición. Pretendemos observar la influencia del voltaje AC en la deposición de estaño en los poros. Para ellos fijamos un tiempo de deposición de 5,0 minutos y variamos el voltaje AC a 5, 10, 15 y 20 V_{AC} . En la Figura 4.10, se aprecia los espectros de reflectancia de la plantilla a 20V del segundo anodizado comparándola con la plantilla con deposición de estaño a diferentes voltajes. Al observar los puntos máximos de reflectancia en las muestras, es evidente que a medida que se incrementa el voltaje de deposición, los espectros

del porcentaje de reflexión tienden a disminuir. Los porcentajes de reflexión para cada muestra se encuentran detallados en la Tabla 4.3.

Figura 4.10

Grafica de espectro de reflexión de las muestras aquí estudiadas.



Nota: Observamos las muestras depositadas con estaño.

A medida que el voltaje en corriente alterna aumenta, se espera un incremento de estaño en las muestras de óxido de aluminio. Por lo que la reducción en el espectro de reflexión puede estar vinculado con la presencia de SnO_2 depositado sobre los poros de AAO, debido a la formación de una capa de óxido de estaño más gruesa. La

disminución en la reflexión se atribuye a que la deposición de óxido de estaño aumenta la absorción de luz, disminuyendo la reflectancia.

Tabla 4.3

Reflexión Especular en porcentaje de las muestras.

Muestra de 20V	Sin depositar	depositada a 5min, 5 V _{AC}	depositada a 5min 10 V _{AC}	depositada a 5min 15 V _{AC}	depositada a 5min 20 V _{AC}
Reflexión Máxima	80%	62%	41%	28%	20,7%

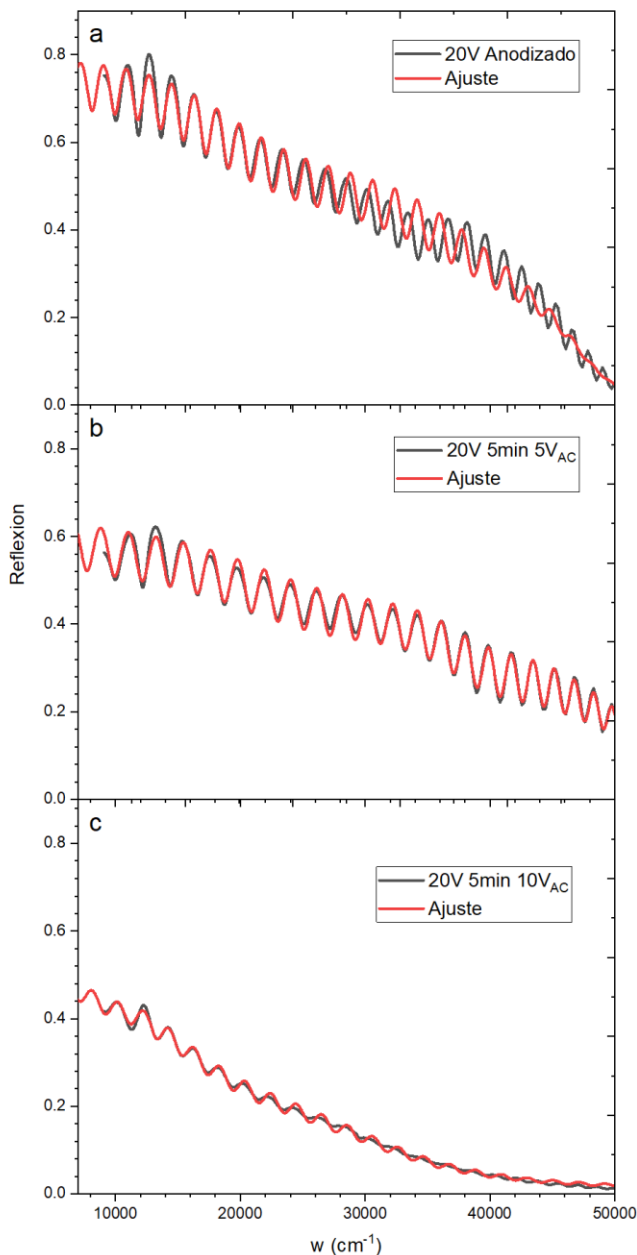
Es importante destacar que, la forma general de las curvas espectrales similares entre sí, con variaciones en la magnitud de los valores del porcentaje de la reflectancia. Esto sugiere que la deposición de óxido de estaño se encuentra en los poros, manteniendo la forma espectral, pero disminuyendo la reflectancia.

Utilizando el software Reffit, se han analizado los datos de reflectancia especular y se ha ajustado la curva correspondiente. Para ello, se ha empleado el método Tauc-Lorentz oscillator, que permite determinar el índice de refracción y el espesor de la muestra. Es importante tener en cuenta que el modelo Tauc-Lorentz oscillator (ver Anexo 2) tiene algunas limitaciones en la determinación del índice de refracción del material como, por ejemplo, que solo es válido para materiales amorfos o desordenados, y no se puede aplicar a materiales cristalinos. Además, el modelo asume que la banda de energía del material es continua, lo cual no siempre es cierto para algunos materiales. El modelo no tiene en cuenta los efectos de la dispersión de la luz en el material, lo que puede afectar la precisión de los resultados obtenidos. Sin embargo, el modelo sigue siendo ampliamente utilizado debido a su simplicidad y facilidad de uso, y se han propuesto varias modificaciones y mejoras al modelo original para abordar algunas de sus limitaciones

En la figura 4.11, se puede observar el ajuste realizado mediante el método Tauc-Lorentz oscillator (ver Anexo 1) para la muestra con deposición de estaño a 5 V_{AC} y 10 V_{AC} .

Figura 4.11

Ajuste de la reflexión con el Software reffit.

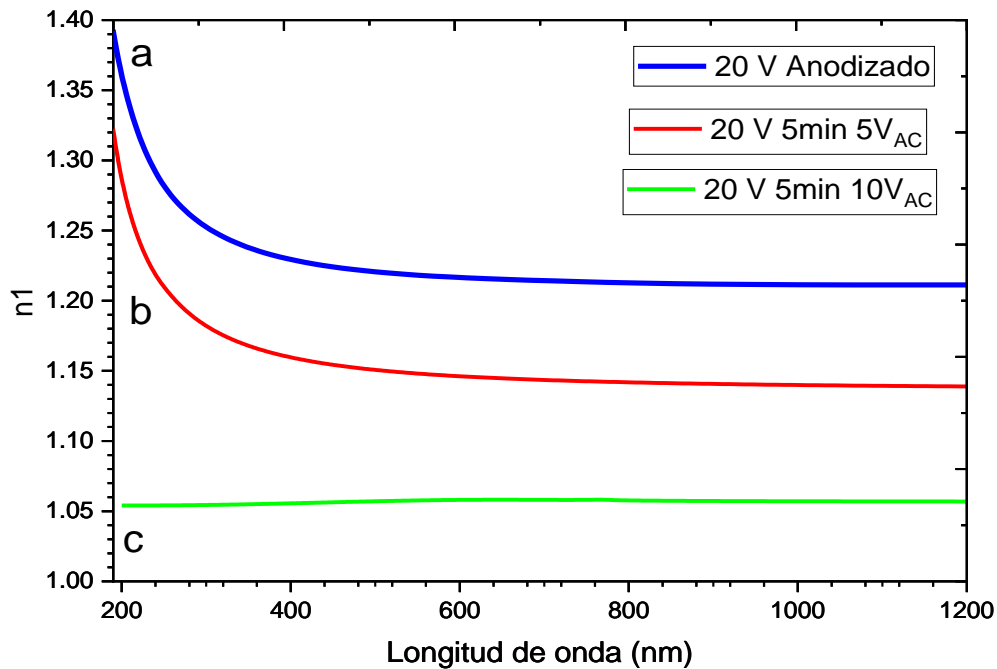


Nota. Figura a) Se observa el ajuste de la muestra anodizada sin deposición. Figura b) Se observa la muestra con deposición a 5 V_{AC} de óxido de estaño. Figura c) Se observa la muestra con deposición a 10 V_{AC} de óxido de estaño.

Los datos utilizados para el ajuste de la figura 4.11 se presentan en la tabla 4.4, donde se especifican los parámetros y el espesor de la muestra, obtenidos a través del método del oscilador Tauc-Lorentz.

Figura 4.12

Índice de refracción.



Nota. graficas del índice de refracción de las plantilla y muestras depositadas a 5 y 10 V_{AC} de 20 V de segundo anodizado.

En la figura 4.12 se presenta la gráfica del índice de refracción para la plantilla anodizada y las muestras depositadas a 5 V_{AC} y 10 V_{AC}. Al analizar esta gráfica, podemos observar que el índice de refracción disminuye al aumentar el voltaje de deposición de estaño esto puede deberse a que Inicialmente, después del anodizado, se tiene una capa gruesa de óxido de aluminio (alúmina, Al₂O₃) sobre el aluminio, esta alúmina tiene un índice de refracción relativamente alto, alrededor de 1,36-1,38. Al depositar estaño con un voltaje de 5V_{AC} por un tiempo de 5 minutos, el estaño se

deposita dentro de los poros de la capa de alúmina porosa, formando un nanocompuesto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}$. La presencia de estas nanopartículas de estaño dentro de la alúmina hace que el índice de refracción disminuya ligeramente a 1,36. Sin embargo, al aumentar el voltaje de deposición a $10V_{AC}$ por 5 minutos, se deposita más estaño metálico que comienza a formar una capa más gruesa y continua sobre la superficie de la alúmina porosa, este estaño metálico masivo hace que el índice de refracción sea menor, cercano a 1,05 para longitudes de onda visibles e infrarrojo cercano a medida que la capa de estaño se vuelve lo suficientemente gruesa y continua, el índice de refracción efectivo que se mida estará dominado por las propiedades ópticas del estaño metálico, no de la alúmina, por lo tanto, a medida que aumentas el voltaje de deposición, la contribución de la capa de estaño metálico se vuelve más importante, disminuyendo el índice efectivo medido hasta 1,10, que se acerca al índice del oxidó de estaño masivo. La disminución del índice de refracción se debe al cambio de una capa dominada por alúmina de alto índice a una capa dominada por estaño metálico de bajo índice.

En la tabla 4.4 se presentan los parámetros utilizados para ajustar los espectros de reflectancia mediante el software Reffit, empleando el método del oscilador Tauc-Lorentz (ver anexo 3). Esta tabla es fundamental, ya que presenta los espesores de las muestras obtenidos a partir del ajuste de los espectros de reflectancia (d (μm)). Estos valores se pueden comparar con los espesores medidos con el microscopio óptico (d (μm)), que, según se mencionó en los antecedentes, se mantienen constantes siempre que el tiempo de anodizado sea el mismo.

La Tabla 4.4

Datos de los ajustes de la muestra.

Numero	Muestra	ω_0 (cm ⁻¹)	ω_g (cm ⁻¹)	A (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	d (μm)	d _{MO} (μm)
1	20 V Anodizado	51253,51538	42420,27996	6336,988081	10455,50147	2,01	(1,88 ± 0,07)
		44850,32632	968821,5682	96161,04473	96409,07837		
		86325,24351	628,6784669	3877,553255	26479,36974		
2	20 V 5 min 5 V _{AC}	70629,13401	49245,29975	342019,1384	8487,587363	2,21	(1,88 ± 0,07)
		39429,88071	25867,7483	371,3601639	11147,15343		
3	20 V 5 min 10 V _{AC}	5890,911	9487,728688	5781,948695	18311,29125	2,13	(1,88 ± 0,07)
		6007,126587	4491,135762	775,0934558	1140,603626		

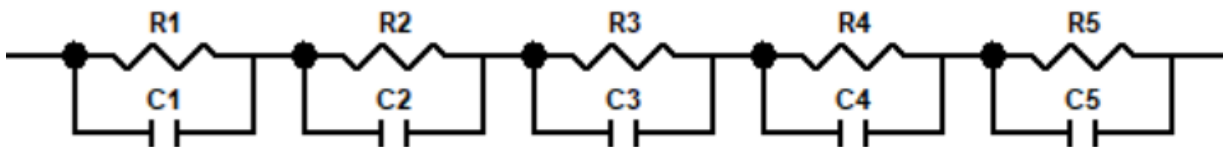
Al analizar los valores, se observa que los espesores medidos con Reffit son considerablemente cercanos a los obtenidos mediante el microscopio óptico, lo que valida la fiabilidad del ajuste. Por ejemplo, para una muestra anodizada a 20 V, el espesor medido con el microscopio óptico fue de (1,88 ± 0,07) μm, mientras que el valor ajustado con Reffit fue de 2,01 μm. De manera similar, para la muestra depositada a 5 V_{AC} durante 5 minutos, el espesor medido con el microscopio óptico fue de (1,88 ± 0,07) μm, comparado con el ajuste de 2,21 μm, en el caso de la muestra depositada a 10 V_{AC}, el espesor óptico fue de (1,88 ± 0,07) μm, y el ajuste con Reffit arrojó un valor de 2,13 μm. Estos resultados muestran la coherencia entre ambos métodos de medición, lo que refuerza la confianza en los datos obtenidos y su validez para la caracterización de las muestras. En conclusión, el uso del software Reffit proporciona un ajuste preciso de los espesores, que se correlaciona estrechamente con las mediciones ópticas tradicionales.

4.5 Espectroscopia de impedancia

Para analizar las propiedades eléctricas de las muestras de aluminio anodizado, se realizaron mediciones de espectroscopia de impedancia en el rango de 4,0Hz hasta 8,0 MHz y ajustados mediante el software Zview, utilizando un circuito equivalente que modela el comportamiento eléctrico del sistema metal/óxido. El circuito equivalente utilizado y que mejor se ajusta a los datos experimentales es el que aparece en la figura 4.13. Este mismo circuito equivalente fue válido tanto para las plantillas de 20, 40 y 60 V en el segundo anodizado como para las plantillas con deposición de dióxido de estaño (SnO_2). Las plantillas de Al_2O_3 fueron electrodepositadas con estaño, **con** 5,0 minutos de deposición y a un voltaje AC de 15 V, luego tratada térmicamente en un ambiente de aire seco a 500 °C durante 5,0 horas

Figura 4.13

Circuito equivalente para las tres plantillas con y sin dióxido de estaño (SnO_2).

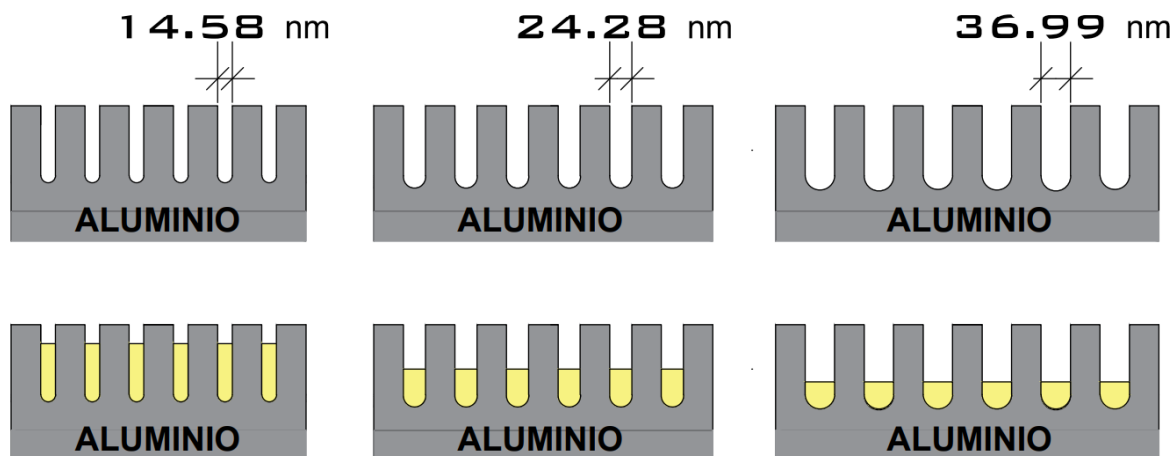


Nota. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de espectroscopia de impedancia en las tres plantillas con y sin dióxido de estaño (SnO_2)

La figura 4.14 representa el diagrama de la plantilla (Al_2O_3) con la deposición del óxido de estaño (SnO_2) con el mismo tiempo de deposición y voltaje AC. Debemos considerar que cada poro tiene la misma cantidad de óxido de estaño ya que se mantuvo constante el tiempo de deposición y el voltaje AC.

Figura 4.14

Diagrama de las plantillas y la deposición de la misma cantidad de SnO₂.



A continuación, la figura 4.15 representa los gráficos de Nyquist y Bode para las plantillas sin SnO₂ y con SnO₂. Estos diagramas de impedancia proporcionan información valiosa sobre las propiedades del óxido anódico, incluyendo la presencia de porosidad, la resistencia eléctrica de la capa de óxido y su capacidad para almacenar carga. A partir de estos gráficos se procedió a utilizar el software Zview que nos permitió realizar el ajuste utilizando el circuito equivalente que aparece en la figura 4.13. En la tabla 4.5, tabla 4.6 y tabla 4.7 aparecen los parámetros de ajuste para las plantillas sin y con SnO₂. Hacemos las comparaciones para cada una de las muestras estudiadas.

Los circuitos equivalentes son modelos matemáticos que se utilizan para representar el comportamiento eléctrico de los materiales en un sistema. Estos modelos se basan en la combinación de elementos eléctricos, como resistencias, capacitancias y elementos de impedancia, que simulan el comportamiento del material en estudio. Para explicar un circuito equivalente, es importante tener en cuenta que cada elemento eléctrico representa una propiedad específica del material.

Figura 4.15

Diagrama de Nyquist y Bode para las plantillas sin deposición de SnO_2 y con SnO_2 .

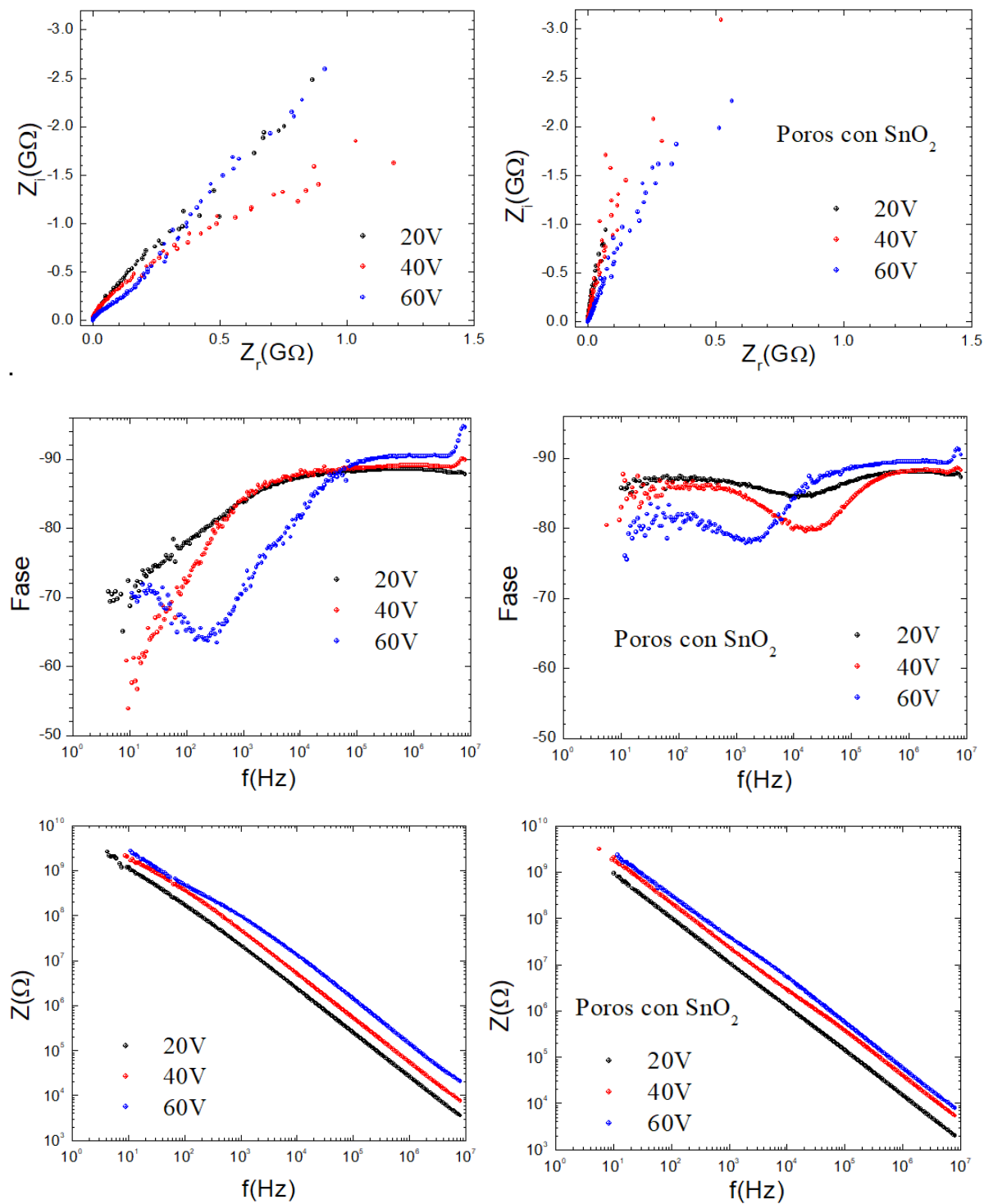


Tabla 4.5

Plantilla a 20V en el segundo anodizado sin estaño y la plantilla con deposición de SnO₂, (5 min de deposición y 15 V_{AC}).

Elemento	Plantilla sin estaño			Plantilla con SnO ₂		
	Valor	Error	% Error	Valor	Error	% Error
R1	1548Ω	144	9,3	513,9	37.7	7.3
C1	71,5pF	3,5pF	4,9	1247pF	5,2pF	4,2
R2	0,26MΩ	0,024MΩ	9,4	0,50MΩ	0,035MΩ	7.0
C2	63,3pF	2,3pF	3,6	77.7pF	2,2pF	2,8
R3	16,4MΩ	0,85MΩ	5,2	0,421MΩ	0,02MΩ	5,0
C3	28,7pF	0,6pF	2,1	94,6pF	3,2pF	3.3
R4	220MΩ	7,1MΩ	3,2	7,09MΩ	0,47MΩ	6,6
C4	24,8pF	0,41pF	1,7	153,8pF	4.7pF	3,1
R5	8,05GΩ	0,23GΩ	2,9	10,9GΩ	0.05GΩ	5.7
C5	15,0pF	0,11pF	0,7	16,2pF	0,04pF	0,23

Tabla 4.6

Plantilla a 40V en el segundo anodizado sin estaño y la plantilla con deposición de SnO₂ (5 min de deposición y 15 V_{AC}).

Elemento	Plantilla sin estaño			Plantilla con SnO ₂		
	Valor	Error	% Error	Valor	Error	% Error
R1	2945Ω	316	10,7	1217	123	9,7
C1	37,9pF	2,2pF	5,8	52,9pF	2,9pF	5,6
R2	0.80MΩ	0.082MΩ	10,3	0.32MΩ	12084	3,8
C2	31,6pF	1,2pF	3.9	14,3pF	0,22pF	1,5
R3	81,7MΩ	4,8MΩ	5,9	1,37MΩ	0,057MΩ	4,1
C3	10,1pF	0,25pF	2,5	32,8pF	1,1pF	3.3
R4	666MΩ	39,1MΩ	5,9	31,8MΩ	1,93MΩ	6,0
C4	9,3pF	0,22pF	2,4	51.9pF	1.3pF	2,6
R5	7,08GΩ	0,61GΩ	8,6	27,0GΩ	1,7GΩ	6,3
C5	10,6pF	0,33pF	3,1	7,9pF	0,03pF	0,3

Tabla 4.7

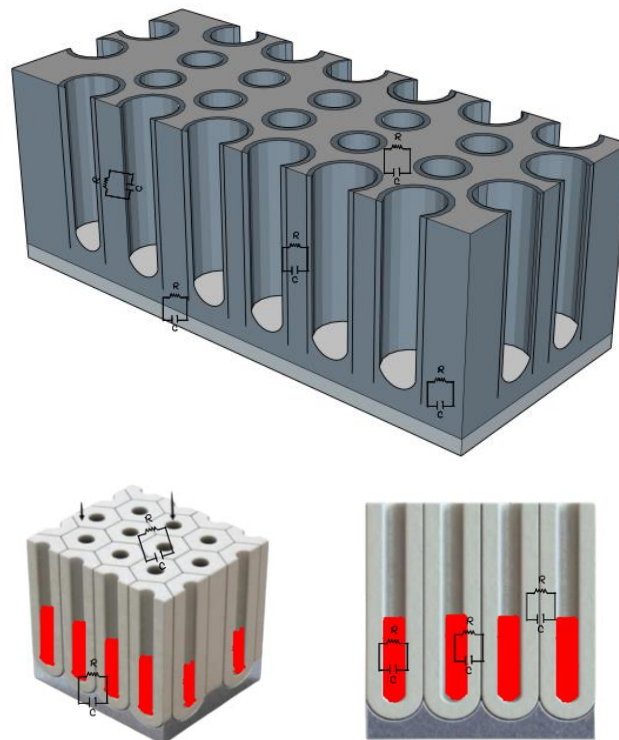
Plantilla a 60V en el segundo anodizado sin estaño y la plantilla con deposición de SnO₂ (5 min de deposición y 15 V_{AC}).

Elemento	Plantilla sin estaño			Plantilla con SnO ₂		
	Valor	Error	% Error	Valor	Error	% Error
R1	2240Ω	849	38	3171	890	28
C1	31,8pF	7,6pF	23	55.8pF	7.5pF	13,5
R2	10,4MΩ	0,67MΩ	6,4	4,28MΩ	0,51MΩ	12
C2	3,6pF	0,09pF	2,5	9,8pF	0,53pF	5,4
R3	144MΩ	3,7MΩ	2,6	14,5MΩ	1.9MΩ	13,0
C3	2,8pF	0,05pF	1,8	19,2pF	1,8pF	9,5
R4	612MΩ	36,7MΩ	6,0	109MΩ	13,3MΩ	12,1
C4	9,7pF	0,28pF	2,9	28,1pF	2,1pF	7,3
R5	44,2GΩ	7,4GΩ	16,7	17.1GΩ	0.9GΩ	5,3
C5	6,5pF	0,1pF	1,6	6,0pF	0,06pF	0,9

Consideramos que cada circuito RC representa el comportamiento equivalente a las siguientes consideraciones: el primer circuito RC representa la superficie plana de la plantilla, el segundo circuito representa la pared (transversal) entre los poros, tercer circuito representa la parte longitudinal de los poros, el cuarto circuito representa la parte del aluminio con la capa barreada del óxido de aluminio y el quinto circuito representa las paredes del poro que los separa el diámetro del poro. De acuerdo con la tabla de valores se puede apreciar que la resistencia tiende a caer debido a que el SnO_2 es un dieléctrico y, por consiguiente, tiene una resistencia mucho menor que el óxido de aluminio. Lo mismo sucede para la capacitancia, se aprecia que ella aumenta debido al dieléctrico (SnO_2). La figura 4.16 aparece la interpretación de cada uno de los circuitos RC que aparecen en el ajuste del z-view.

Figura 4.16

Diagrama de los circuitos RC en la muestra.



Nota. Muestras de 20 V anodizado con deposición de estaño con los circuitos RC.

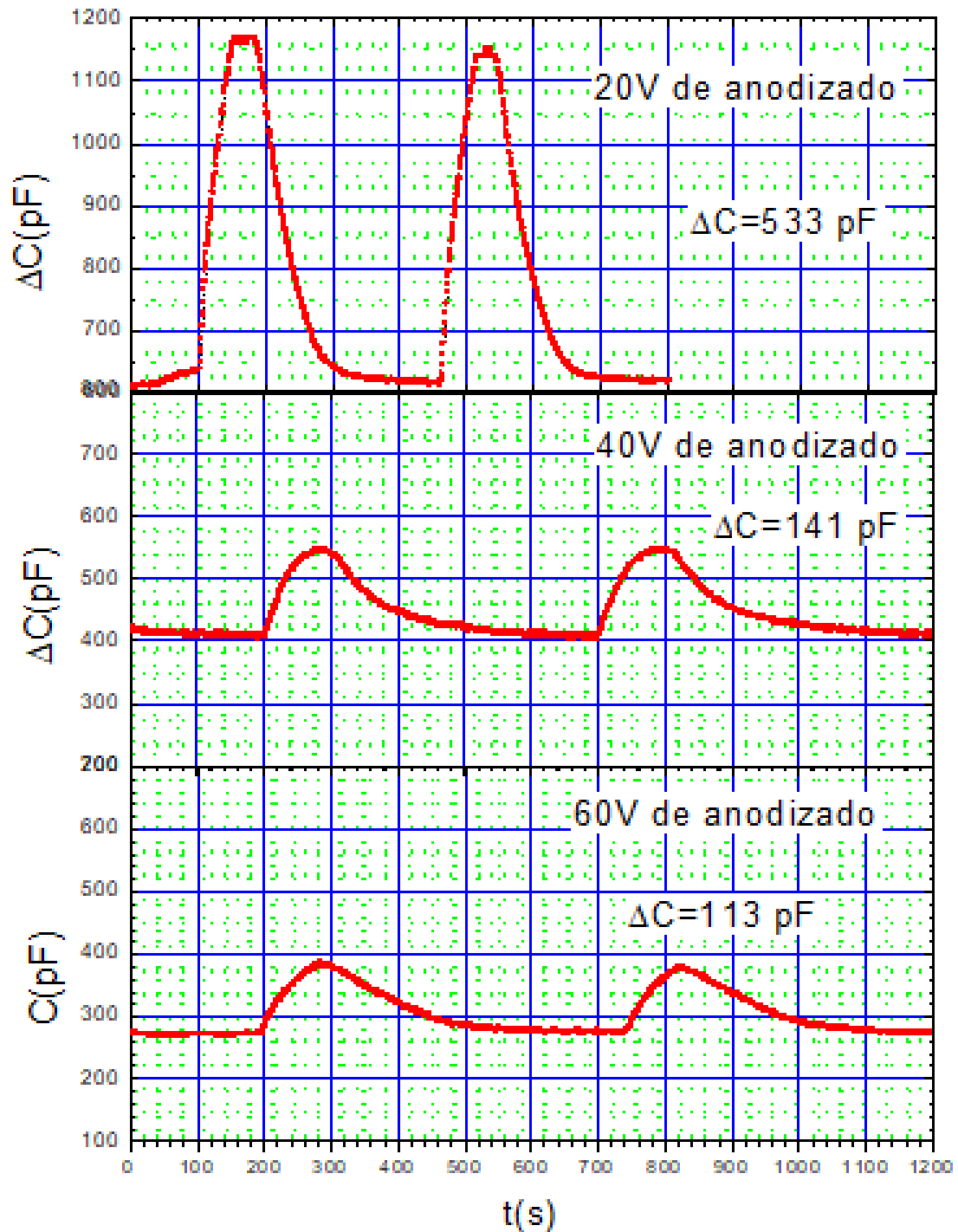
4.6 prueba sensora

La caracterización sensora de la plantilla nanoporosa de Al_2O_3 con deposición de óxido de estaño frente a la humedad, se evaluaron dos criterios clave: sensibilidad y reproducibilidad. Los parámetros de la temperatura se mantuvieron constantes a $(24,0 \pm 1,0)$ °C y humedad relativa (RH) inicial (20% RH) para garantizar condiciones controladas. Las muestras fueron expuestas a vapor de agua (200 μl) y con flujo de 4,0 LPM. Al introducir el vapor de agua, la humedad relativa llegó hasta 90% RH.

La figura 4.17, presenta la información sobre los valores de capacitancia en (pF) en función del tiempo para las tres muestras estudiadas. Para cada una de las muestras estudiadas se repitió dos veces la medición. Se puede apreciar que para cada una de las muestras existe reproductibilidad sensora. La respuesta sensora detectable a la humedad se midió a través de la variación en su capacitancia ($C_{max} - C_{base}$) expresada en picofaradios. Existe mejor respuesta sensora en la primera muestra dando un $\Delta C = 533 \text{ pF}$ si la comparamos con las otras muestras. Evidentemente la primera muestra tiene una densidad de poros mayor que las otras muestras ya que posee mayor área efectiva. Entre mayor área efectiva exista se espera que la respuesta sea mayor. Se procedió a graficar esta variación ΔC en función del voltaje de anodizado como aparece en la figura 4.18. Estos resultados indican que la muestra anodizada a 20 V presenta una mayor sensibilidad a la humedad en comparación con las muestras anodizadas a 40 V y 60 V, lo cual sugiere que es un sensor de humedad más eficiente, Además, se observó que las curvas de respuesta del sensor de alúmina con óxido de estaño presentaban una rápida recuperación después de la exposición a la humedad, lo que indica una buena reproducibilidad en las mediciones.

Figura 4.17

Grafica de las respuestas capacitivas.

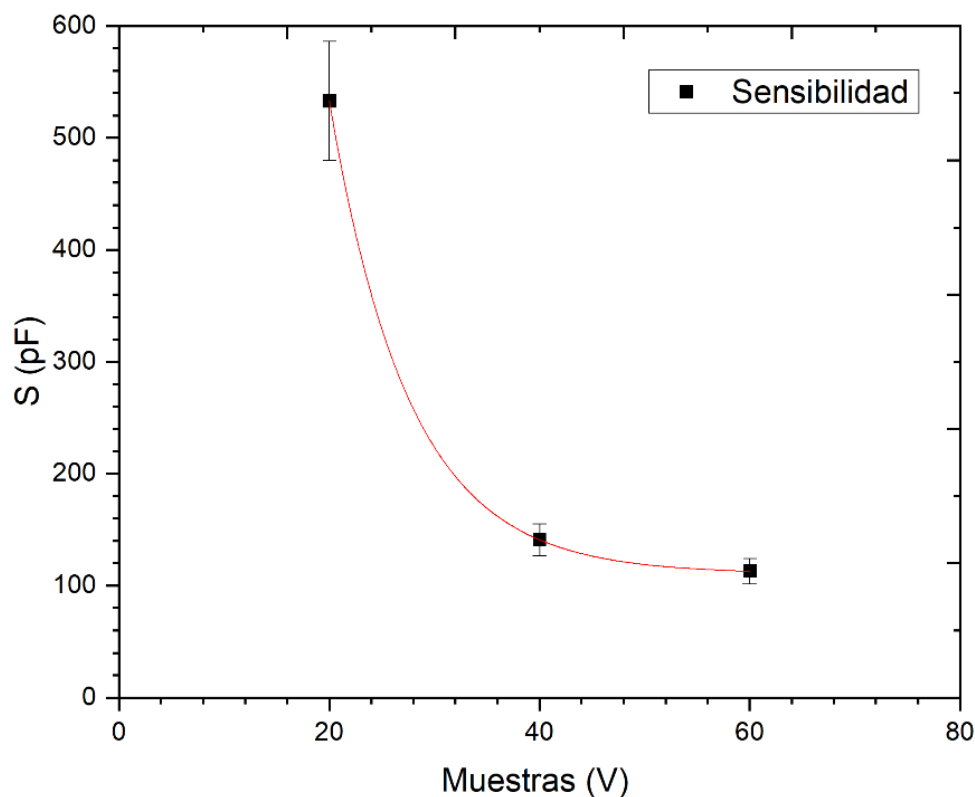


Nota. Se observa una la respuesta capacitiva de las plantillas de óxido de aluminio con deposición de óxido de estaño por 5 minutos a $20V_{AC}$ entre menor sea el área efectiva mayor es la sensibilidad.

Esto es un aspecto clave para asegurar la confiabilidad y estabilidad del sensor en aplicaciones prácticas. La sensibilidad diferencial entre las muestras anodizadas a diferentes voltajes también puede atribuirse a las diferencias en la morfología de los poros y la estructura de la capa de óxido de estaño depositada. Estos resultados destacan el potencial de las películas nanoporosas de alúmina con óxido de estaño, como sensores de humedad altamente sensibles y reproducibles, lo cual es prometedor para su aplicación en diversas áreas como la monitorización ambiental, la industria alimentaria y la tecnología de automatización.

Figura 4.18

Relación de la sensibilidad vs la muestra.



Nota. Relación de la sensibilidad vs la muestra anodizada a diferentes voltajes.

CAPITULO V. CONSIDERACIONES FINALES

5.1 Conclusiones

- 1) Se utilizó la técnica de anodización en dos pasos para el crecimiento de películas nanoporosas de AAO sobre sustratos de aluminio para la deposición de óxido de estaño.
- 2) Las microscopias (SEM) de las películas revelaron la formación de la estructura porosa casi hexagonal sobre la superficie de la muestra con diámetros de poros $(14,58 \pm 2,77)$, $(24,28 \pm 3,55)$ y $(36,99 \pm 6,99)$ nanómetros correspondientes a 20 V, 40 V y 60 V en la segunda etapa de anodización.
- 3) La pendiente de la gráfica de diámetro de poros vs voltaje es de $(0,53 \pm 0,05) \frac{\text{nm}}{\text{V}}$, lo que indica que la tasa de crecimiento del diámetro de los poros es relativamente constante y predecible.
- 4) La técnica de deposición electroquímica de estaño permitió la incorporación exitosa de este material en los poros de las películas de óxido de aluminio. Estos resultados son prometedores ya que abren nuevas posibilidades para la modificación y funcionalización de las películas de óxido de aluminio.
- 5) El análisis de reflexión óptica en la región ultravioleta visible ($\lambda < 400 \text{ nm}$) reveló que las películas de aluminio tienen una reflectancia muy cercana a 80% cuando se anodiza a 20 V y tiende a disminuir hasta el 60% a medida que aumentamos el voltaje de anodizado.
- 6) El índice de refracción de la plantilla de óxido de aluminio (20 V) es de aproximadamente 1,33. La plantilla con de posición de SnO_2 tiende a disminuir el índice de refracción a un valor 1,05 indicando un valor muy cercano al SnO_2 .

- 7) Los gráficos de Nyquist revelaron la presencia de dos mecanismos de conducción en las muestras, los cuales pueden ser modelados mediante un circuito de 5 elementos RC. Estos resultados proporcionan una comprensión más profunda de las propiedades eléctricas y estructurales de las muestras y su influencia en la conductividad.
- 8) La sensibilidad o respuesta sensora de los nanotubos de SnO₂ tiende a disminuir con el diámetro.

5.2 Recomendaciones

1. Aumentar el tiempo de anodizado para lograr poros y nanotubos más largo y así poder evaluar la respuesta sensora.
2. Utilizar el espectrómetro de UV-Vis utilizando el método de reflexión difusa.
3. Mejorar los electrodos en la muestra para garantizar que el campo eléctrico alterno que se aplica sea más uniforme.
4. Realizar mediciones de espectroscopia de impedancia aplicando voltajes menores de 1,0V en el rango de frecuencia de 10mH hasta 100 KHz.
5. Realizar pruebas sensoras con otros gases como por ejemplo CO₂, CH₄ entre otros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrego, I. C. (2012). A study of anodization time and voltage effect on the fabrication of self-ordered nano porous aluminum oxide films: a gas sensor application. *MRS Online Proceedings Library*, 1449, 12-1449.
- Agb, L. (s.f de s.f de s.f). *Unidad 1: La Química Orgánica*. Liceo Agb: <https://www.liceoagb.es/quimiorq/uv1.html>
- Arafat, M. M. (2012). Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors*, 12, 7207-7258.
- Arévalo-Hidalgo, A. G. (2006). *evaluación de un método por espectroscopía uv-vis para la detección de contaminantes orgánicos en agua*. Universidad De San Carlos De Guatemala, Guatemala.
- Aviña, L. C. (2018). Sensores de gases basados en semiconductores. *RIIIT. Revista internacional de investigación e innovación tecnológica*, vol.6, 0-0.
- Baettig-Palma, R. C.-T.-M.-S. (2015). Estudio comparativo entre fluorescencia de rayos X y reflectancia difusa de infrarrojos cercanos para la determinación de la retención en madera impregnada con arseniato de cobre cromatado. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 17, 139-150.
- Barcene, D. E. (2017). *Síntesis y caracterización de películas porosas de AL2O3*. Universidad de Panama, Panama.
- Báscones, A. S.-J.-M.-H. (2020). Caracterización de minerales de arcilla y óxidos de hierro mediante espectroscopía de reflectancia difusa (VNIR–SWIR). *Revista de Teledetección*, 55, 49-57.
- Boldrini, D. E. (2015). *Desarrollo de catalizadores monolíticos con sustrato de aluminio anodizado*. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
- Bruera, F. A. (2020). Síntesis y caracterización de recubrimientos nanoestructurados de óxido de aluminio. *Tesis doctoral*. Universidad Nacional de Misiones, posadas.
- Brunatti, C. M. (2010). Introducción a la Espectroscopía de Absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo Cercano. 24.
- Budai, J. H. (2011). Ellipsometric study of SixC films: Analysis of Tauc–Lorentz and Gaussian oscillator models. *Thin Solid Films*, 519, 2985–2988.
- Caceres-Sandoval, M. A. (2004). *Influencia de la dosificación y la rugosidad superficial en la reflectancia de la radiación uv-b, uv-a y visible sobre superficies de hormigón*. Universidad Austral De Chile, Valdivia, Chile .

- Cediel, G. R. (2002). Determinación de constantes ópticas y simulación teórica del espectro de transmitancia de películas delgadas de CdS, CdTe y Cd(S,Te) depositadas por evaporación. *Revista Colombiana de física*, 32.
- Chacón, M. A. (2009). Preparación De Películas De Óxidos De Estaño. *Revista CIATEC – UPF*, 59-65.
- Chao-Mujica, F. J. (2013). Método teórico para la predicción del índice de refracción en Refractometría. *Boletín científico técnico INIMET*, 2, 1-18.
- Chazalviel, J. W. (2000). Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding. *ELSEVIER*, 1-10.
- Cirpan, A. D. (2005). electroluminescent properties of polyfluorene copolymers and their blends. *Polymer*, 811-817. <https://steemit.com/stem-espanol/@rossyholg/espectroscopia-de-reflectancia-difusa>.
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3.
- Comstock, D. J. (2010). Tuning the composition and nanostructure of Pt/Ir films via anodized aluminum oxide templated atomic layer deposition. *Advanced Functional Materials*, 20, 3099-3105.
- Conde, A. (2002). *Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio-litio de interés aeroespacial*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, Madrid, España.
- Cruz-Ramos, E. S. (2018). *Electrodeposicion y caracterizacion del oxido de aluminio sobre placas de oxido de indio y estaño(ITO)*. Instituto Politecnico Nacional, Ciudad de Mexico, Mexico.
- Elangovan, E. R. (2005). A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. *Applied surface science*, 249, 183-196.
- España-Boquera, M. C. (2005). *Comunicaciones ópticas conceptos esenciales y resolución de ejercicios*. Madrid, España.
- Fabregas, I. (2019). Estudio morfologico de peliculas nanoporosas de oxido de aluminio. *Estudio morfologico de peliculas nanoporosas de oxido de aluminio*. UNACHI, Panama , Pnama , Panama .
- Fellers, T. J. (30 de Noviembre de 2023). *Introducción a la reflexión de la luz*. La reflexión de la luz: Introducción | Olympus LS: <https://www.olympus-lifescience.com/es/microscope-resource/primer/lightandcolor/reflectionintro/>
- Fernández, H. (2021). Derecho y medioambiente. *Revista Jurídica Electrónica de la Facultad de Derecho de la Universidad Nacional de Lomas de Zamora*, 2-23.

- Forzani, L. (2019). *estudio y aplicaciones de propiedades ópticas, magnéticas y de transporte de carga de nanocompuestos basados en membranas porosas*. Universidad Nacional Del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- Gaggiotti, G. G. (1994). Surface chemistry of tin oxide based gas sensors. *Journal of Applied Physics*, 76, 4467-4471.
- Gamo-Sanchez, M. (2018). *Sensores de nanofibras de oxido de estano para la detección de dióxido de nitrógeno*. Universidad politecnica de madrid, Madrid, Madrid, España.
- Garcés, F. A. (2010). Fabricación Y Caracterización De Nanoporos Ordenados De Al₂O₃ Obtenidos Por Anodización Electroquímica Del Aluminio. *Asociación Argentina de Materiales*, 19-26.
- García, G. (2020). *Caracterización sensora de plantillas nanoporosas de óxido de aluminio con diferentes gases*. Universidad Autonoma de Chiriqui, David, Chiriqui.
- Getino, J. G. (1995). Sistema multisensor para detección de gases en atmósferas agresivas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 34, 474-478.
- Gonzalez-campuzano, R. M.-z. (2022). Alúmina anódica porosa (AAP): arreglo de nanocrisoles de α -alúmina de tamaño modulable. (U. N. México, Ed.) *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 15. www.mundonano.unam.mx
- González-Delgadillo, J. M. (2022). *Estudio de depositos de pedot: pss/mcm-41 sobre tela para una posible aplicación como sensor de humedad*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla de Zaragoza, Mexico.
- González-Leal, J. M. (2004). Nuevo método de caracterización geométrica y óptica de láminas delgadas dieléctricas con rugosidad superficial. *boletín-sociedad española de cerámica y vidrio*, 461-466.
- Gregorio-Vázquez, L. C.-A.-M. (2013). Formación de nanoestructuras porosas de tio₂ mediante la exposición en soluciones de hf-h₂o aplicando la técnica electroquímica de anodización. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 41, 85-95.
- Hernandez, M. B. (2015). *Comportamiento De Alambres De Una Aleación De Aluminio 5154A Durante La Deformación En Frío*. Universidad Autonoma De Nuevo Leon, Monterrey, Mexico.
- Hongn, M. F.-L. (2011). Estudio De Reflectancia De Espejos Para Un Concentrador Solar Fresnel lineal. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, Vol. 15, 191-197.

http://www.gusgsm.com/que_es_el_componente_especular_de_la_reflectancia

- Karthigeyan, A. (1998). Low temperature NO₂ sensitivity of nano-particulate SnO₂ film for work function sensors. *Elsevier*, 194-204.
- Kawasaki, T. (2008). Manufacturing of anodic porous alumina for barriers in a dielectric barrier discharge reactor. *Journal of Electrostatics*, 395-400.
- Kim, Y. J. (2009). Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 441-446.
- Lasia, A. (2002). Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. *In Modern aspects of electrochemistry*, 143-248.
- Lee, W. P.-J. (2014). Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *American Chemical Society*, 114.
- Likhachev, D. V. (2015). Modified Tauc–Lorentz dispersion model leading to a more accurate. *Thin Solid Films*, 589, 844–851.
- López-López, J. M. (2013). *Modelización de los efectos del texturado en la absorción de la radiación solar por dispositivos fotovoltaicos mediante métodos matriciales y de Monte Carlo*. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.
- Macdonald, J. R. (2005). Fundamentals of Impedance Spectroscopy. En *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, (págs. 1-20). Dallas, USA: Copyright.
- Mahan, G. D. (2013). *Many-particle physics*. California: Springer Science & Business Media.
- Mansfeld, F. S. (1993). Analysis of EIS data for common corrosion processes. En *In Electrochemical impedance: analysis and interpretation* (Vol. 24). ASTM International.
- Masuda, H. F. (1995). Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a. *Science*, 1466.
- Mclean, E. O. (1965). Aluminio. En E. O. MCLEAN, *Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties* (pág. 67). e Ohio: A. G. Norman.
- Melgar, O. M. (2019). *Trabajo De Graduación Para Optar Por El Título De Maestría En Ciencias De La Ingeniería Mecánica Con Especialización En Manufactura Y Materiales*. Universidad Tecnológica de Panama, Panama, Panama, Panama.
- Mendoza-Uribe, G. R.-L. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *scielo*, 161.

- Mesa, F. B. (2014). Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu₃BiS₃ a través del método de Wolfe. *Universitas Scientiarum*, 19, 123-131.
- Mohammed, A. A. (2018). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora*, 7-9.
- Neri, G. (2015). First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors. *Open Access*, 4-11.
- NTE, J. E. (2014). Medida en línea de biomasa viable mediante el uso de la espectroscopia de impedancia eléctrica. *ACE Revista de Enología - Ciencia*, 1-9.
- Olmo-Iniesta, J. A. (2019). *Diseño de acciones para minimizar el consumo de agua en una empresa de anodizado*. Universidad politécnica de Valencia (ITQ), Valencia, España.
- Orazem, M. P. (2006). Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *Journal of The Electrochemical Society*, B129-B136.
- Paredes, J. L. (2010). El uso de la anodización en materiales. *Rev. Casa del Tiempo*, 3, 59-65.
- Parkhutik, V. P. (1992). Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 25, 1258.
- Pascal Brault, S. W. (2013). The impact of thermal annealing on the morphology of sputter deposited platinum clusters into anodic aluminum oxide pores. *HAL open science*, 11.
- Picasso, G. K. (2010). Preparación de sensores basados en nanopartículas de óxidos de Fe dopados con Pd para la detección de propano. *REVCUNI*, 13, 38-44.
- Piratoba-Morales, U. V. (2010). Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica. *Dyna*, 77, 13-19.
- Poinern, G. A. (2011). Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide. *Materials*, 4, 487-526.
- Ramirez, J. P. (2010). El uso de la anodización en materiales. *Casa del Tiempo*, 59-65.
- Rincón-Chacón, J. G.-M.-R.-G.-M.-S. (2016). Propuesta de diseño de un simulador de un microscopio electrónico de barrido para el desarrollo de aprendizaje significativo en nanotecnología. *Elementos*, 6, 137-146.
- Rivera-Corral, J. (2016). *Assessment of the state of degradation of various types of steel bars used as reinforcement in concrete carbonated or contaminated by chlorides*. Móstoles.

- Robés-Ysart, D. (2020). sensores Resistivos De Nanofibras de Dióxido De Estaño Para La detección De Ozono. *sensores Resistivos De Nanofibras de Dióxido De Estaño Para La detección De Ozono*. Universidad Politécnica De Madrid, Madrid, España.
- Rodríguez, A. (13 de abril de 2022). *¿El aluminio es resistente a la corrosión?* ulbrinox: <https://www.ulbrinox.com.mx/blog/el-aluminio-es-resistente-a-la-corrosion#:~:text=El%20aluminio%20en%20su%20estado,con%20el%20magnesi%20o%20zinc>.
- Rodríguez-de-Marcos, L. V. (2016). Analytic optical-constant model derived from Tauc-Lorentz and Urbach tail. *Optics express*, 24, 28561-28572.
- Rodríguez-López, R. (2023). *Análisis y control de películas delgadas con índice de refracción variable sintetizadas por pulverización catódica reactiva*. Centro de Investigación Científica y de Educación, Baja California, Mexico.
- Rothschild, A. K. (2012). Advances and new directions in gas-sensing devices. *Acta Materialia*, 61, 974-1000.
- Salehi, H. A. (2010). Electronic and structural properties of tin dioxide in cube phase. *Iranian Journal*, 131-133.
- Salerno, W. J. (2014). Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition. *Manufacturing nanostructures*, 321-357.
- Sánchez-Gamo, M. (2018). *Sensores De Nanofibras De óxido De Estaño Para La Detección de Dióxido De Nitrógeno*. Universidad Politecnica De Madrid, Madrid, España.
- Santos, A. K. (2013). Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 44, 25-38.
- Schwirn, K. L. (2008). Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H₂SO₄ Hard Anodization. *American Chemical Society*, 302-310.
- Serebrennikova, I. V. (1996). Characterization of porous aluminum oxide films by metal electrodeposition. *Pergamon*, 60115-2862.
- Shingubara, S. O. (1997). Ordered Two-Dimensional Nanowire Array Formation Using Self-Organized Nanoholes Of Anodically Oxidized Aluminum. *Japanese journal of applied physics*, 36, 7791.
- Sikdar, S. M. (2021). Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process— Processing, Properties, and Applications. *nanomaterials*, 40.
- Sotomayor, A. v. (2010). *Influencia de las variables de operación del proceso de anodizado del aluminio sobre el comportamiento anticorrosivo de la película*

de óxido de aluminio. Universidad nacional de ingeniería facultad de ingeniería química y textil, Lima, Lima, Peru.

- Stępniewski, W. (2014). Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition. *Manufacturing nanostructures*, 321-357.
- Sulka, G. (2006). Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by. *EL SEVIER*, 1880–1888.
- Thompson, G. (1997). Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin solid films*, 297, 192-201.
- Tolosa, A. A. (2012). Método para la determinación de las propiedades ópticas de cerámicas y pigmentos cerámicos: medida del índice de refracción. *Qualicer ORG*, 1-10.
- Uosaki, K. O. (1990). Preparative Method for Fabricating a Microelectrode Ensemble: Electrochemical. *Analytical Chemistry*, 62, 652-655.
- Vázquez-Gutiérrez, J. L. (2007). *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de co-cr-mo*. Universidad Politécnica De Valencia, Valencia, España.
- Vergara, L. N. (2011). Modelo predictivo de la rugosidad y porosidad en aluminio Al3003-B14 y Al6063-T6 anodizado usando análisis multifactorial. *Ciencia e Ingeniería*, 32, 105-112.
- Vivas, S. P. (2015). Método Diagnóstico no Invasivo en Dermatología: Espectrofotometría de Reflexión Difusa. *informe medico*, 49-53.
- Wood, G. C. (1983). Anodic films on aluminium. *In Treatise on materials science and technology*, 23, 205-329.
- Wu, S. B. (2013). The impact of thermal annealing on the morphology of sputter deposited platinum clusters into anodic aluminum oxide pores. *Applied Surface*, 266, 400-404.
- Xiao, X. L. (2018). Ordered mesoporous tin oxide semiconductors with large pores and crystallized walls for high-performance gas sensing. *ACS applied materials & interfaces*, 10, 1871-1880.
- Yerokhin, A. N. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and coatings technology*, 122, 73-93.
- Zambrano-Velillo, J. (2021). *concepciones alrededor de las nociones de transparente y opaco: de Huygens a la física moderna, una propuesta para comprender la interacción de la luz con los materiales a través de la transmitancia*. Universidad Pedagógica Nacional , Bogota D.C, Colombia.

ANEXOS

Anexo 1

Software de espectros ópticos Reffit

RefFIT es un software de modelado no lineal que se utiliza para ajustar datos experimentales, especialmente datos ópticos. El proceso de ajuste o modelado de los datos experimentales es un proceso en el que se busca un modelo significativo con un conjunto de parámetros ajustables y se varían para obtener la mejor coincidencia del modelo con las curvas experimentales. RefFIT es una herramienta muy útil para los investigadores y científicos que trabajan en el campo de la óptica, ya que les permite analizar y comprender mejor los datos experimentales.

RefFIT puede ser ejecutado en todas las versiones de Microsoft Windows a partir de Windows 95. Aunque es difícil formular requisitos específicos del ordenador, se aconseja tener al menos 128 MB de memoria y un procesador más rápido que 1 GHz. Esto se debe a que algunas tareas complicadas de ajuste requieren mucha memoria y son computacionalmente desafiantes, especialmente si están involucradas las funciones dieléctricas variacionales.

RefFIT ofrece una amplia gama de modelos teóricos que se pueden utilizar para ajustar los datos experimentales. Algunos de los modelos disponibles en RefFIT incluyen:

1. Modelo de Drude-Lorentz: Este modelo se utiliza para ajustar datos ópticos de materiales metálicos y dieléctricos.
2. Modelo de oscilador armónico: Este modelo se utiliza para ajustar datos ópticos de materiales dieléctricos.

3. Modelo de Tauc-Lorentz: Este modelo se utiliza para ajustar datos ópticos demateriales semiconductores.

4. Modelo de Sellmeier: Este modelo se utiliza para ajustar datos ópticos de materiales dieléctricos y semiconductores.

5. Modelo de Cauchy: Este modelo se utiliza para ajustar datos ópticos de materiales dieléctricos y semiconductores.

6. Modelo de Lorentz-Gauss: Este modelo se utiliza para ajustar datos ópticos que presentan una línea ancha y simétrica.

En nuestra investigación nosotros utilizamos el modelo Tauc-Lorentz oscillator:

Anexo 2

método de Tauc-Lorentz oscillator

Tauc-Lorentz oscillator: $\epsilon_2 = \frac{1}{\omega} \frac{A\omega_0\gamma(\omega - \omega_g)^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \Theta(\omega - \omega_g),$ $\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$ (KK transform, calculated analytically, for the long formulas, see Jellison and Modine, APL 69, 371 (1996), where some typos were corrected by Frédéric FERRIEU, private communication).	-55	ω_0 [cm ⁻¹]	ω_g [cm ⁻¹]
	-56	A [cm ⁻¹]	γ [cm ⁻¹]
The same function as for codes (-55) and (-56), just in case one needs more terms of this type.	-57	ω_0 [cm ⁻¹]	ω_g [cm ⁻¹]
	-58	A [cm ⁻¹]	γ [cm ⁻¹]
The same function as for codes (-55) and (-56), just in case one needs more terms of this type.	-59	ω_0 [cm ⁻¹]	ω_g [cm ⁻¹]
	-60	A [cm ⁻¹]	γ [cm ⁻¹]

Anexo 3

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolo	Significado
AAO	Oxido de aluminio anodizado
AC	Corriente alterna
DC	Corriente Directa
U-vis	Ultravioleta visible
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier por sus siglas en inglés (Fourier transform infrared spectroscopy)
FIR	Infrarrojo lejano
EIE	Espectroscopia de impedancia
MAA	Muestras de aluminio anodizadas
%pp	Porcentaje de peso porcentual
SEM	microscopios electrónicos de barrido
Al ₂ O ₃	Oxido de aluminio
SnO	Oxido de estaño
ZnO	Óxido de zinc
α	Valor constante entre (1.2 y 1.4)
Å	Angstrom
Al/Al ₃	Aluminio
cm	Centímetro
C	Constante de la luz (3x10 ¹⁰ cm/seg)
°C	Grados centígrados

H_2CrO_4	Ácido crómico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_2PO_4	Ácido fosfórico
H_2O	Agua
I	corriente
ml	Mililitro
H_2	Hidrógeno
nm	Nanómetro
nF	Nano Faradio
μF	Micro Faradios
pH	Medida de acidez
KeV/eV	Kilo-electronvoltio/electronvoltio
Sn	Estaño
SnO	Óxido de estañoso
SnO_2	Óxido estañico
SnSO_4	Sulfato estañoso
SO_2	Sulfato
NaOH	Hidróxido de sodio
NH_3	Amoníaco
Pt	Platino
μL	Microlitro
μm	Micrómetro o micra
mm	Milímetro

θ	Ángulo de incidencia
λ	Longitud de onda
D_p	Distancia entre poros
D_{max}	Distancia máxima
D_{min}	Distancia mínima
D_{Entre} poros	Distancia entre poros
	Densidad de poros
D	Espesor de la capa porosa
N	Índice de refracción
K	Índice de extinción
E_1	Función dieléctrica
E_2	Función dieléctrica imaginaria
ΔS	Sensibilidad
C	Capacitor
R	Resistencia
CPE	Elemento de Circuito de Potencia Constante (Constant Phase Element)
RC	Circuito conformado por una resistencia en paralelo con un capacitor
P	Densidad de poros
e^-	Electrón