

Caracterización morfológica por MFA de óxido de aluminio sintetizadas sobre placas de ITO

Hernández Romero Adrian¹, Reza San Germán Carmen², Estrada Flores Miriam²,
Manríquez Ramírez María Elena², Valdéz Chagoya María de Jesús², Miranda Aranda Irazema²

¹Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Depto. Ingeniería Metalurgia y Materiales, Ciudad de México, C. P.07738, México.

²Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Z, sección 5, 2do Piso, Ciudad de México, C. P.07738, México.

*Autor para correspondencia: creza@ipn.mx

Recibido:

13/mayo/2018

Aceptado:

20/julio/2018

Palabras clave:

Anodizado, óxido de aluminio, MFA

Keywords:

Anodizing, aluminium oxide, AFM

RESUMEN

En este trabajo se estudió la formación de películas de óxido de aluminio sobre placas de ITO-SiO₂, utilizando el método de anodizado electroquímico. Para poder efectuar el anodizado es necesario realizar un depósito de aluminio sobre las placas de ITO-SiO₂, el método empleado para el depósito es por vía sputtering. Posteriormente se realiza la anodización electroquímica con diferentes voltajes de trabajo para lograr películas con características morfológicas diferentes a lo largo del área de las placas recubiertas con aluminio. Fueron analizadas dichas propiedades por medio Microscopía de Fuerza Atómica en modo imagen, en donde se puede obtener la morfología de las películas, tamaño de partícula y rugosidad; comprobando que la morfología y topografía de cada una de las muestras sintetizadas es diferente de acuerdo al voltaje aplicado.

ABSTRACT

In this work was studied the formation of aluminum oxide films on ITO-SiO₂ plates, using the electrochemical anodizing method. To be able to carry out the anodizing it is necessary to make an aluminum deposit on the ITO-SiO₂ plates, the method used for the deposit is by sputtering. Subsequently, electrochemical anodization is performed with different working voltages to achieve films with different morphological characteristics in the plates coated with aluminum. These properties were analyzed by means of Atomic Force Microscopy in image mode, where the morphology of the films, particle size and roughness can be obtained; verifying that the morphology and topography of each of the samples synthesized is different according to the applied voltage.

Introducción

Los materiales de óxidos metálicos han sido estudiados debido a que tienen propiedades estructurales que sirven para diferentes propósitos, en ocasiones se han utilizado como sensores de gases o de temperatura y humedad como soportes para medios catalíticos y fotocatalisis, celdas solares, entre otros. Las películas o membranas de este tipo de óxidos metálicos se pueden fabricar mediante diversos métodos de síntesis, como sol-gel (González et al., 2000), Depósito Químico de Vapor (Gómez et al., 2003), rocío pirolítico (Comina et al., 2005), entre otros, aunque la mayoría de éstos métodos son costosos. El método de anodizado se emplea durante esta investigación debido a su bajo costo, fácil de producir y su alta eficiencia en la obtención de películas con poros uniformemente ordenados (Barajas et al., 2007). El anodizado es un método de síntesis versátil para producir membranas o películas de óxido metálico a partir de la contraparte metálica; dicho método generalmente se establece con diferencias morfológicas de acuerdo al cambio de sus diversas variables de síntesis, las cuales son: voltaje aplicado, naturaleza y concentración del electrolito, tiempo de síntesis, naturaleza del electrodo, entre otros (Díaz del Castillo, 2008).

Se han realizado en el laboratorio síntesis de óxidos metálicos a partir de electrodos metálicos las cuales han resultado membranas porosas de Al_2O_3 , TiO_2 , SnO entre otros, pero en el presente trabajo se pretende analizar el comportamiento morfológico del material ITO + SiO_2 , al complementar en su superficie un recubrimiento de Al y conocer que tan conveniente es la obtención del Al_2O_3 por anodizado sobre placas de ITO + SiO_2 (Li et al., 2016).

Es conveniente establecer diferencias en morfología superficial y rugosidad ya que eso depende del uso que se le puede dar a las membranas porosas, son conocidas las propiedades que tiene tanto el ITO, el SiO_2 así como el Al_2O_3 , como se mencionó en párrafos anteriores pueden servir como sensores de gases, catalizadores o celdas solares. Si estos materiales son utilizados como sensores, pueden tener un tiempo de respuesta más rápido debido a los efectos de rugosidad de la superficie (Lee, 2011) (Agarwal et al., 2016); si son utilizados como catalizadores es bien conocido que estas características apoyan en el control de la actividad y/o estabilidad de las reacciones catalíticas (Smith et al., 2014); así también al ser utilizados como celdas solares, si se tienen sustratos lisos tendrán un tamaño de grano más grande en la capa absorbente habrá un aumento en el voltaje generado, la eficiencia de algunas celdas solares, puede mejorarse al introducir la dispersión de la luz en las superficies rugosas (Scholtz et al., 2014). La Microscopia de Fuerza Atómica provee un gran apoyo en esta tarea.

Metodología

Preparación del electrodo

Para poder realizar la síntesis del Al_2O_3 fue necesario realizar varios pasos para preparar adecuadamente el electrodo de síntesis.

Sustrato de ITO + SiO_2

Se adquirieron placas de ITO con dimensiones de 7.5 cm x 2.5 cm y alta pureza (99%) marca Aldrich, con una resistividad de 8-12 Ω/sq , se limpiaron con una toalla húmeda con mucho cuidado para no generar rallones o depósitos diferentes al ITO.

Pulverización Catódica

La pulverización catódica es un sistema de recubrimiento al vacío ampliamente utilizado y muy versátil que se utiliza para la deposición de una variedad de materiales de revestimiento; consiste en bombardear iones hacia una superficie sólida, donde se presenta la proyección o pulverización catódica de los átomos de la superficie del blanco. Las partículas primarias energéticas pierden energía cuando se llevan a cabo colisiones elásticas e inelásticas con átomos en el blanco (Schenkel et al. 2000).

Experimento de Depósito de Al sobre ITO

Se utiliza un sistema de depósito de ultra alto vacío de la marca Intercovamex, el blanco a empleado es aluminio con alta pureza (99.99%) de la marca Kurt J. Lesker. Las condiciones de operación del equipo de pulverización al realizar el depósito de aluminio sobre ITO se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación del equipo sistema de depósito de alto vacío.

Condición	Valor
Presión	0.005 Torr
Potencia	200 Watts
Gas Argón	13.3 cm ² /min
Temperatura inicial	21°C
Velocidad (tasa de densidad)	1.4 Å/S

Desarrollo experimental

A continuación se describe la secuencia de etapas que se llevan a cabo para la síntesis de películas de alúmina vía anodización electroquímica.

Preparación superficial de la placa de ITO + Aluminio

Se emplea la placa de ITO con el depósito de Aluminio con área de 7.5 cm x 2.5 cm. Las placas de ITO fueron cortadas en pequeños rectángulos de 2.5 cm x 1cm para adaptarlas al método de anodización, como ya tienen un acabado tipo espejo no es necesario que sean pulidas.

Las placas son utilizadas como electrodos, para realizar la anodización es necesario aplicar voltajes de 15, 20 y 25 volts en el ánodo (placas de ITO-Aluminio) para llevar a cabo el crecimiento de las películas del óxido de aluminio sobre la placa; como cátodo se utiliza un metal noble como el platino.

El proceso se llevó a cabo durante 4 horas, cuidando que se encuentre a una temperatura de entre -5 y 5 °C, utilizando una solución electrolítica de ácido sulfúrico al 15%w. La Figura 1 muestra el montaje experimental del anodizado.



Figura 1. Montaje experimental del anodizado.

Al finalizar el proceso de anodización, las muestras se enjuagaron con agua destilada, y alcohol etílico, se secaron. Después, las placas ITO - Aluminio, ya con la película de alúmina crecida fueron analizadas por Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Resultado y Discusión

Microscopía de Fuerza Atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (MFA), es un equipo importante para realizar análisis en la microestructura de materiales, generalmente películas. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real; debido a esto, el MFA es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas, La punta se debe elegir de acuerdo al tipo de muestra y a

las propiedades que se necesitan analizar; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de Nitruro de Silicio o de Silicio. (Resendiz y Castrellón, 2005).

Detalles del Análisis por Microscopía de Fuerza Atómica

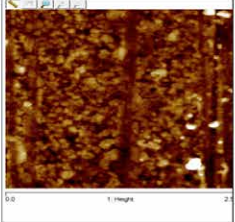
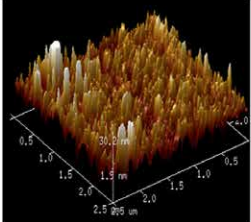
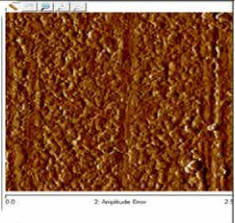
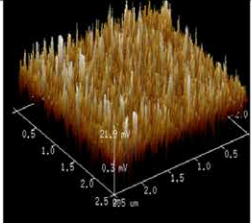
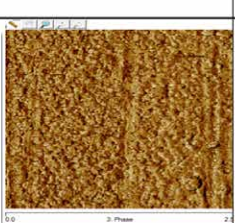
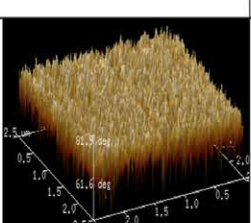
Las muestras fueron analizadas para modo imagen en donde se puede obtener la morfología de las películas, tamaño de partícula y rugosidad. El escaneo de las películas para obtener las imágenes fue en un barrido de 10 x 10 µm; en modo tapping, la Tabla 2 muestra los barridos realizados en una placa de ITO sin recubrir en 2D y 3D, para modo altura, amplitud de error y fase, se muestra muy bien la morfología, se puede ver que posee cristales regulares con las mismas dimensiones, para las imágenes 3D se puede observar que tiene una distribución muy regular de alturas. En 2D, del modo altura muestra que el nivel va de una relación de -12.2 nm a 10.9 nm en los picos más altos, con un promedio de 0.7 nm; también en modo de amplitud de error tiene un contraste que se verifica entre un valor de -0.8 y 0.8 mV, aunque se verifican picos prominentes de 24.4 mV y en modo fase se puede verificar que posee un contraste arriba de 52.9°.

Tabla 2. Barridos de MFA modo imagen, realizados en una placa de ITO sin recubrir en 2D y 3D.

IMAGEN 2D	IMAGEN 3D	MODO
		ALTURA
		AMPLITUD DE ERROR
		FASE

Para las imágenes de MFA arrojadas después del análisis en la placa de ITO + Aluminio, se verifica una diferencia enorme en la morfología superficial. Donde se verifican contrastes diferentes y profundidades irregulares que van de 1.9 nm y 30.2 nm en modo imagen, para en modo de amplitud de error tiene un contraste que se verifica entre un valor de 0.3 y 21.9 mV y en modo fase se puede verificar que posee un contraste arriba de 81.9°, lo cual se exhibe en la tabla 3.

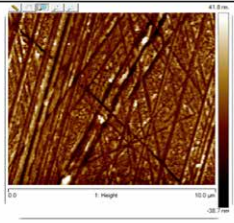
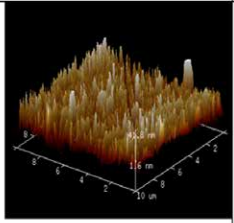
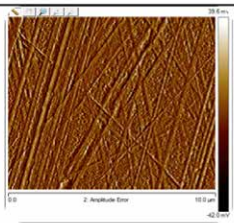
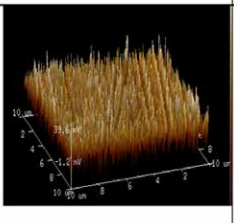
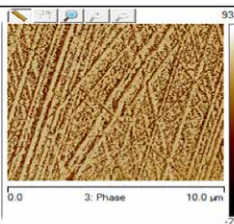
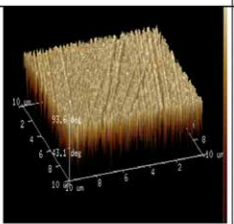
Tabla 3. Imágenes de Fuerza Atómica en la placa de ITO+ Aluminio.

IMAGEN 2D	IMAGEN 3D	MODOS
		ALTURA
		AMPLITUD DE ERROR
		FASE

Para las placas de ITO + Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 15 Volt, se verifica una diferencia en la morfología superficial observándose en la tabla 4. Se presentan contrastes diferentes y profundidades que van de 1.6 nm y 41.8 nm en modo imagen, 11.6 nm más que antes del anodizado, lo que corrobora la formación de la película del óxido, para en modo de amplitud de error tiene un contraste que se

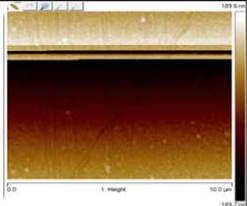
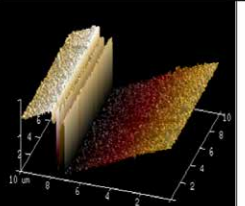
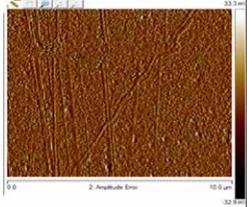
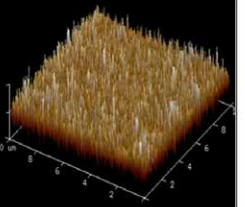
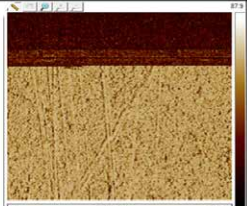
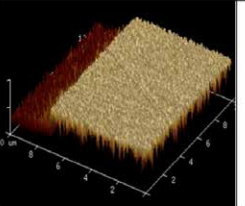
verifica entre un valor de -1.2 y 39.6 mV y en modo fase se puede verificar que posee un contraste arriba de 93.6°, mucho mayores debido a la formación del Al_2O_3 .

Tabla 4. Imágenes de Fuerza Atómica en la placa de ITO+ Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 15 Volts.

IMAGEN 2D	IMAGEN 3D	MODOS
		ALTURA
		AMPLITUD DE ERROR
		FASE

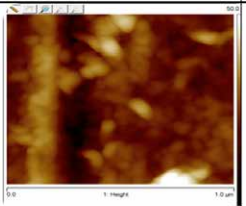
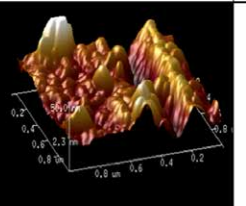
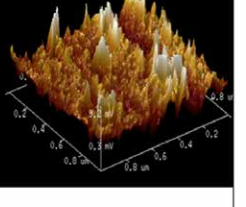
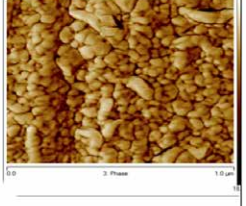
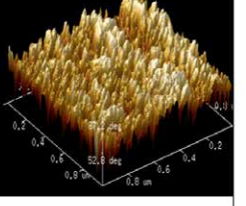
Para las imágenes de MFA para la placa de ITO + Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 20 Volt, se vuelve a corroborar la diferencia en la morfología superficial, aunque en este caso es muy similar a la anterior. Donde las profundidades observadas en modo imagen van de hasta 189.6 nm en modo imagen, lo que muestra que a mayor voltaje hay mayor formación de Al_2O_3 , para en modo de amplitud de error tiene un contraste que se verifica entre un valor de 33.3 mV y en modo fase se puede apreciar que posee un contraste arriba de 87.9°. Puede observarse que la imagen fue difícil de obtener mostrando imágenes más ideales para realizar las lecturas, lo cual es notorio en la tabla 5.

Tabla 5. Imágenes de Fuerza Atómica en la placa de ITO+ Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 20 Volts.

IMAGEN 2D	IMAGEN 3D	MODO
		ALTURA
		AMPLITUD DE ERROR
		FASE

Finalmente para las imágenes de MFA para la placa de ITO + Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 25 Volt, se vuelve a corroborar que existe una diferencia en la morfología superficial, aunque en este caso es muy marcada que en las anteriores. Donde las profundidades observadas en modo imagen van de 2.3 nm y 50 nm en modo imagen existiendo mayor rugosidad, en modo de amplitud de error tiene un contraste que se verifica entre un valor de 0.3 y 9.2 mV y en modo fase se puede verificar que posee un contraste arriba de 93.6°, las imágenes se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Imágenes de Fuerza Atómica en la placa de ITO+ Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 25 Volts.

IMAGEN 2D	IMAGEN 3D	MODO
		ALTURA
		AMPLITUD DE ERROR
		FASE

Conclusiones

Se realizó un estudio del anodizado del óxido de aluminio por medio de Microscopía de Fuerza Atómica, se verificaron los casos de morfología superficial de las películas de ITO mostrando una morfología muy ordenada, con alturas muy similares a lo largo de toda la película.

Al realizar el depósito de aluminio se puede comprobar el cambio en la morfología superficial, aunque al realizar los anodizados de 15 y 20 Volts la morfología es muy similar aunque los contrastes son diferentes así como la diferencia de alturas, lo que verifica la formación de óxido de aluminio.

Para el anodizado de 25 Volts se llega a observar una enorme diferencia en la morfología superficial entre los anodizados anteriores y el de 25 Volts, los crecimientos cristalinos del óxido de aluminio son mucho mayores, aunque las profundidades son sin embargo menores, lo que quiere decir que en esta variable de síntesis es más probable la formación del óxido de aluminio.

De acuerdo a las morfologías y la rugosidad presentada, y teniendo en cuenta las condiciones de síntesis, se pueden correlacionar los datos para establecer un método de síntesis adecuado dependiendo del uso final que se requiera para las membranas (sensor, catalizador o celda solar).

Agradecimientos

Gracias a los Proyectos SIP-20181280, SIP-20180913 y SIP20180145 otorgados por el Instituto Politécnico Nacional.

Referencias

Agarwal S., Giri P., Prajapati Y.K., Chakrabarti P. (2016). Effect of Surface Roughness on the Performance of Optical SPR Sensor for Sucrose detection: Fabrication, Characterization and Simulation Study, *IEEE Sensors Journal*, 16, 24, 8865-8873.

Comina G., Rodriguez J., Solís J., Estrada W., Diseño y construcción de un sistema para la supervisión in-situ del crecimiento de una película delgada de ZnO fabricada por rociado pirolítico, Lima Perú, Recuperado el 5 de agosto 2017 de http://dspace.ipen.gob.pe/bitstream/ipen/413/1/_37-43_%20ZnO.pdf

Díaz del Castillo Rodríguez F., (2008). Principios de electrodeposición, Laboratorio de Tecnología de Materiales, pp 1-42.

Gómez A. Fernández, C., Albella J.M., Ojeda F, Martí F.J. (2003). Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase vapor (CVD), *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 42 [1] 27-31.

González Hernández, J.F. Pérez Robles, F. Ruiz, J.R. Martínez (2000). Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol- gel, *Superficies y vacío*, pp 1-16.

Lee J.M., Lee W. (2011). Effects of surface roughness on hydrogen gas sensing properties of single Pd nanowires, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(3):2151-4

Li Y., Chen Y., Qiu M., Yu H., Zhang X., Sun X.W. and Chen R., (2016). Preparation of Aluminum nanomesh Thin Films From an Anodic Aluminum oxide template as transparent conductive electrodes. *Scientific Reports* Feb 2;6: 20114.

Reséndiz González M. C. y Castrellón-Urbe J. (2005). "Microscopio de Fuerza Atomica", Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica Zacatecas, Zac, Marzo 17—18, CIICAp, pp 1-6.

Schenkel T., Newman M.W., Niedermayr T.R., Machicoane G.A., McDonald J.W., Barnes A.V., Hamza A.V., Banks J.C., Doyle B.L., Wu K.J. (2000). Electronic sputtering of solids by slow, highly charged ions: Fundamentals and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163, 65-75

Scholtz L., Ladanyi L., Mullerova J. (2014). Influence of Surface Roughness on Optical Characteristics of Multilayer Solar Cells. *Applied Physics, Advances in Electrical and Electronic Engineering*. 12, 6, 631 -638.

Smith M.A., Zoelle A., Yang Y., Rioux R.M., Hamilton N.G., Amakawa K., Nielsen P.K., Trunschke A., (2000). Surface roughness effects in the catalytic behavior of vanadia supported on SBA-15. *Journal of Catalysis*, 312, 170-178.