



FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPOROS ORDENADOS DE Al_2O_3 OBTENIDOS POR ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ALUMINIO

Felipe A. Garcés^{1,*}, Leandro N. Acquaroli¹, Roberto D. Arce^{1,2}

¹ Grupo de Física de Semiconductores INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.

² Depto. Materiales, Facultad de Ing. Química (UNL), Sgo. Del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina

* *Correspondencia:* fgarcés@intec.unl.edu.ar

RESUMEN

Se estudiaron las características morfológicas de estructuras porosas ordenadas fabricadas sobre láminas de aluminio. Las estructuras se obtuvieron por ataque electroquímico utilizando un electrolito de carácter ácido. El diámetro de los poros generados varió entre 40 y 80 nm, con un espaciamiento en el rango de 85 a 115 nm. Las distribuciones de distancias y tamaños fueron obtenidas con mediciones de microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. Se encontró una fuerte dependencia del diámetro de poro con el voltaje aplicado, la cual fue contrastada con resultados de otros autores. Se estudió la aplicación de esta metodología de fabricación de la estructura porosa para el caso de usar películas delgadas de aluminio.

Palabras claves: anodizado electroquímico, electrolitos ácidos, alúmina porosa.

ABSTRACT

Ordered porous structures fabricated onto aluminum ribbons have been studied. The structures were obtained by an electrochemical attack using an acid electrolyte. The pore sizes were between 40-80 nm and the spacing between them were in the range of 85 to 115 nm. The size and length distributions were determined with atomic force microscopy and scanning electron microscopy. We confirmed a strong dependence of the pore diameter with applied voltage. These results are compared with results previously reported by other authors. We studied the application of this fabrication methodology when using aluminum thin films as base material.

Keywords: electrochemical anodize, acids electrolyte, porous alumina

INTRODUCCIÓN

Los óxidos anódicos pueden ser clasificados según el electrolito involucrado en la reacción, dado que este último es determinante para la formación de una estructura porosa. Si el electrolito utilizado posee poca habilidad para disolver el óxido, el resultado será una película sin poros que se formará rápidamente, y el espesor de la misma dependerá del voltaje aplicado. Otro tipo de electrolito es aquel que ejerce una acción sobre la película de óxido, actuando en la interfase del sistema óxido-solución de manera que se disuelva el material en donde el campo eléctrico es más alto. Las películas de óxido como el Al_2O_3 generalmente se fabrican con este tipo de electrolito, como por ejemplo, ácido oxálico, ácido maleico y ácido malónico [1].

El ordenamiento de estructuras porosas ha tenido gran interés en los últimos años debido a la variedad de sus potenciales aplicaciones y bajos costos de producción. Dentro de este grupo de estructuras se encuentra el óxido de aluminio, el cual se obtiene a través del anodizado electroquímico del aluminio y puede utilizarse, por ejemplo, como máscara precursora para la transferencia de un patrón poroso a otros materiales. Esto posibilita la fabricación de diferentes nanoestructuras como puntos cuánticos ordenados [2, 3], nanohilos, nanotubos [4], y silicio poroso ordenado [5]. Esta versatilidad da lugar a una diversificación en las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de estos sistemas.

Teniendo en cuenta el tipo de electrolito que se utiliza para la formación de alúmina porosa, algunos investigadores [6] propusieron que la nucleación del poro es debida al craqueo y auto-sellado de la capa de óxido en algunas crestas preexistentes sobre la superficie de aluminio, lo que da lugar a una capa de óxido de espesor no uniforme denominada capa barrera [7]. H. Masuda et al. [7] fueron los primeros en crecer películas de alúmina con un perfecto ordenamiento hexagonal de los poros. El procedimiento empleado en este caso consiste en un primer anodizado del aluminio durante 10 hs, seguido de la disolución de la capa de alúmina

formada, para posteriormente repetir el anodizado por unos minutos.

Una vez elegido el sistema a utilizar para la formación de estas estructuras, es posible monitorear el curso de la reacción por medio de la medición de la densidad de corriente a través del tiempo [8], ya que el crecimiento de los óxidos porosos incluye varias etapas que son fácilmente detectadas por este medio. En el caso del óxido de aluminio, estas etapas están representadas por cuatro procesos: formación del óxido, iniciación de poros, disolución del óxido y prolongación del poro. Cabe mencionar que estos procesos se ven afectados en gran medida por el potencial aplicado, modificando así la estructura final del material. De esta manera, por medio del monitoreo de la corriente, se puede llegar a un ajustado control en la fabricación de la nanoestructura. De esta forma es posible encontrar las condiciones ideales para generar patrones con alto grado de ordenamiento que eventualmente puedan ser transferidos sobre otros materiales como el silicio cristalino.

Dada la diversidad de resultados reportados en la bibliografía en relación con la dependencia de la morfología con el voltaje aplicado [1, 5, 9, 10], se decidió investigar este parámetro fabricando muestras con distintos voltajes de anodizado de manera de poder apreciar una tendencia de los tamaños de poros y distancias entre poros en función de este parámetro. En este trabajo se presentan resultados obtenidos durante la fabricación de nanoestructuras ordenadas de óxido de aluminio, variando los voltajes y tiempos de anodización. Se analizaron los efectos sobre tamaño de los poros, diámetro de las celdas y formación de dominios. La caracterización de estas estructuras se realizó por medio de la utilización de técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) y microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electronic Microscopy).

DETALLES EXPERIMENTALES

Las muestras se prepararon siguiendo la metodología propuesta en la referencia [7] con ligeras modificaciones que se detallarán a continuación. La concentración del electrolito

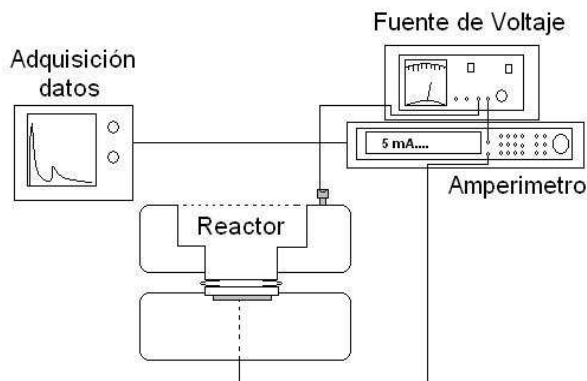


Fig. 1: Esquema del sistema de anodizado

utilizada en este trabajo se modificó con respecto a la empleada por H. Masuda, tal como se detalla mas adelante. Como sustratos se utilizaron láminas de Al de 1 mm de espesor con un área de 13X13 mm² y 99% de pureza, estos fueron desengrasados con una solución de NaOH 10% durante 30 segundos y lavados con agua desionizada. Posteriormente los sustratos fueron neutralizados en una solución de HNO₃ 10% por varios segundos. Con el objeto de eliminar rugosidades sobre la superficie, se realizó un ataque electroquímico (electropulido) sobre el sustrato de Al utilizando una solución de HClO₄/C₂H₅OH al 25%, aplicándose un voltaje de 20 V durante 20 minutos manteniendo la temperatura constante en 5 °C.

Finalmente se procedió al anodizado de la superficie electropulida de Al. Este anodizado se hizo en tres etapas usando una solución de H₂C₂O₄ 0.5 M a una temperatura de 5 °C durante 20, 30 y 10 minutos, respectivamente. Además, entre cada etapa de anodizado se realizó un decapado de la película de óxido formada, utilizando una mezcla de K₂Cr₂O₇/H₃PO₄ a 60 °C durante 5 minutos. Como paso final se sumerge la película de alúmina en una solución de H₃PO₄ 2% con una temperatura de 60°C durante 15 minutos, con el objetivo de ajustar el diámetro del poro.

En el esquema de la Fig.1 se observa el sistema utilizado para el proceso de anodizado. Este cuenta con un reactor de teflón, en el cual se introduce el electrolito. El cátodo del reactor lo constituye el propio sustrato de Al. El otro electrodo es un alambre

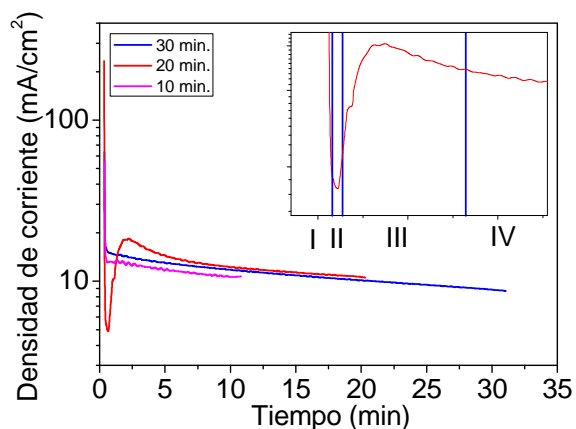


Fig. 2: Tasa de anodizado de los tres pasos de crecimiento del óxido.

de platino, que junto con el cátodo van conectados a la fuente de voltaje que entrega el potencial necesario para el anodizado. A fin de determinar la tasa de anodizado a partir de una curva corriente-tiempo, se utilizó un amperímetro Picotest M3500A durante el proceso de formación de la alúmina porosa. Debido a que durante el proceso de anodizado es necesario mantener la temperatura por debajo de la temperatura ambiente, se recurrió a un dispositivo que utiliza un elemento Peltier como principio de funcionamiento, manteniendo el reactor en valores de 5°C±1 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se muestra la evolución de la corriente en función del tiempo a medida que progresa el anodizado sobre la superficie del aluminio para las muestras preparadas a 40V. La tasa de anodizado en todo el proceso de fabricación es discriminada por etapas. De las diferentes curvas de la Fig. 2 se destaca el primer anodizado que fue realizado durante 20 minutos (ver el inserto de la figura). Allí se aprecian cuatro zonas: la primera (zona I) se caracteriza, según V. Parkhulik [11] por el inicio de la formación del óxido y consecuentemente la disminución de la densidad de corriente sobre los primeros 45 segundos a 6 mA/cm². En la zona II se mantiene esta capa de óxido dando lugar a un mínimo en la curva de densidad de corriente indicando que el crecimiento del óxido ha

culminado [7]. Este punto marca la transición de formación del óxido a la disolución de la interfase óxido/solución para dar paso a la propagación de los poros en la zona III, identificada por un aumento exponencial de la corriente con un tiempo característico que depende del voltaje aplicado. Finalmente estos poros se propagan alargándose hasta alcanzar la zona IV, en donde el flujo de corriente va decayendo lentamente, indicando que la formación y ordenamiento de los poros ha cesado [11].

Finalizado el proceso de anodizado se realizó la caracterización superficial utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Asylum Research modelo MFP-3D-SA con punta de nitruro de silicio, y un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) Zeiss Gemini® Technology modelo SUPRA 40, para así confirmar la presencia de estas estructuras ordenadas de Al_2O_3 sobre la superficie de la lámina de aluminio.

Del análisis realizado con las diferentes microscopias sobre todas las muestras fabricadas observamos la formación de poros con algún ordenamiento a través de la superficie. En las muestras que se fabricaron en el rango de 60 a 90 V no se logró un ordenamiento homogéneo, aunque igualmente presentan las celdas hexagonales mencionadas por D. Crouse [5]. En la Fig. 3, se muestran imágenes tomadas con el AFM donde es posible visualizar la formación de los poros para voltajes aplicados de 40, 50, 80 y 90 V, distinguiéndose las dos situaciones extremas. Para las muestras crecidas a 40 y 50 V se aprecia que el ordenamiento es mucho mayor y la formación de la celda hexagonal está presente a través de toda la superficie. En cambio para las muestras etiquetadas con 80 y 90 V se observa una estructura menos ordenada, y distancias entre poros mucho mayor.

Microscópicamente, las muestras fabricadas con 80 y 90 V son mucho más rugosas que la de 40 V. Esto, según Feiyue Li et al. [12] es debido al aumento de la temperatura en espacios localizados, como lo es la base del poro. Por lo tanto, la tasa de disipación de calor no es uniforme en toda la superficie, lo que provoca una fuerte disolución de estos espacios resultando en la

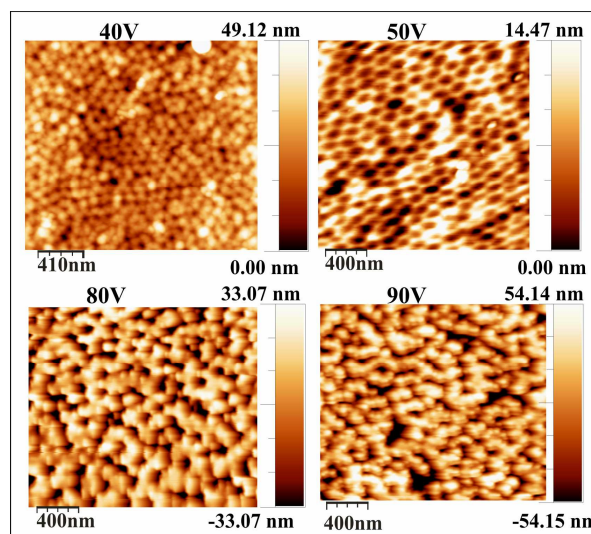


Fig. 3: Imágenes AFM de alumina porosa con diferentes voltajes de anodizado.

formación de estructuras poco homogéneas superficialmente.

Otra información interesante que se puede obtener a través del tratamiento de estas imágenes es la evolución de la estructura con la variación del voltaje. En este caso la celda de óxido que rodea a cada poro en la superficie se ve fuertemente influenciada al cambio en el voltaje. Esto se puede apreciar claramente en la Fig. 4, donde se muestra la dependencia con el voltaje del diámetro de poro y el tamaño de la celda. El aumento en el tamaño de la celda y del poro se incrementa a

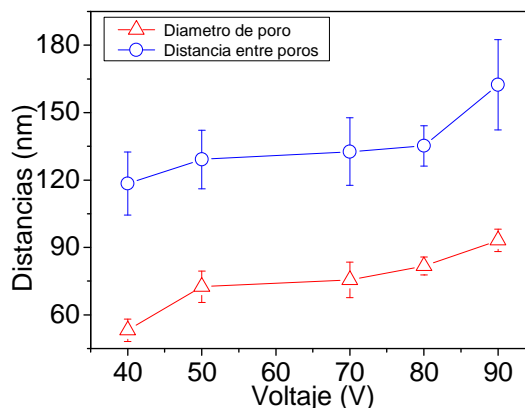


Fig. 4: Dependencias del diámetro de poro y la distancia entre poros con el voltaje aplicado.

medida que el voltaje aplicado aumenta en coincidencia con lo informado por otros autores [1-3].

El comportamiento descrito previamente se ve reflejado en el gráfico de la Fig. 4. El mismo puede explicarse en el marco del modelo propuesto por V. Parkhulik [11] y en el trabajo experimental realizado por S.Y. Jeong [10]. Estos proponen que si la superficie es suficientemente plana la distribución de carga eléctrica será homogénea y por lo tanto la acumulación de estas tenderá a ser una distribución mas ordenada. Pero si esta distribución de campo eléctrico en la película de alúmina no es uniforme las cargas se concentrarán en algunos puntos, siendo mas rápida la disolución del óxido en estos sitios de mayor concentración. En consecuencia cuando el voltaje aplicado es alto la cantidad de cargas se incrementa y la distancia promedio entre poros será proporcional a la cantidad de estas cargas eléctricas. Según Keller et al. [1] el hecho de que la curva en la Fig. 4 no es totalmente recta y no pasa por el origen, asegura que el tamaño de la celda es afectado por otros factores durante la formación del óxido.

En la figura 5 se aprecian las micrografías SEM para las muestras fabricadas con 40V y 80V, en estas se confirma de una manera mas clara lo observado por medio de las imágenes de AFM. En este caso la técnica de SEM permite apreciar más explícitamente la formación y ordenamiento de la estructura porosa para

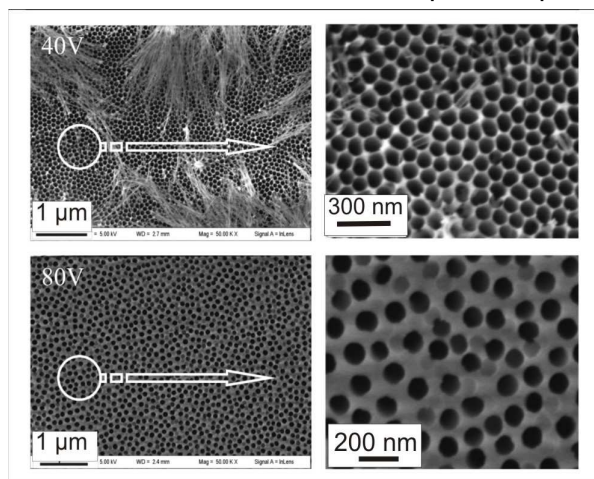


Fig. 5: Imágenes SEM de alumina porosa obtenida a 40 y 80 V.

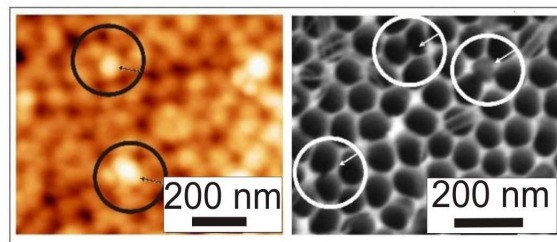


Fig. 6: Detalle de los tipos de defectos (islas y dislocaciones)

voltajes bajos, apreciándose una red hexagonal sobre toda la superficie, mientras que para voltajes altos es claro el poco orden que presentan los poros.

Otras características relevantes en la fabricación de estas películas porosas son los dominios formados en la estructura a través del tiempo de anodizado. Esto se puede visualizar en la ampliación de una zona de las imágenes tomadas por AFM y SEM que se muestran en las Fig. 6, donde es posible distinguir dos tipos de defecto. En esta figura se ha resaltado con círculos negros (imagen AFM) y blancos (imagen SEM) los dos tipos de defectos que se presentan durante el crecimiento de estas películas de alúmina. Estos defectos en el caso de las islas resaltadas en la imagen de la izquierda, interrumpen el ordenamiento periódico de los poros derivando en la formación de dominios. La formación de estos dominios según Feiyue Li. [12], es una función del tiempo, lo que significa que el dominio puede crecer a medida que el tiempo de anodizado aumenta.

Del lado derecho de la imagen de la Fig 6 se muestra el detalle de las fronteras de dominio. El origen de estas se debe a que el crecimiento del poro se inicia con irregularidades, formando ramificaciones que tienden a alinearse de tal manera que se fusionan a medida que avanza la disolución del óxido, resultando la formación de fronteras de dominio que distorsionan el ordenamiento de la red porosa. Entonces al realizar un decapado de la película anodizada se observará la formación de una frontera producida por el movimiento de estos en el fondo de los poros [12,13]. Por lo tanto a tiempos largos de anodizado la eliminación de estas fronteras será mas evidente, resultando

en la formación de dominios ordenados de mayor extensión. La formación de estos se puede detallar claramente en la Fig.7, en donde se resaltan los dominios producidos sobre la superficie.

Se puede obtener una idea del tamaño de dominio a través del análisis de la transformada de Fourier sobre las imágenes obtenidas por las diferentes microscopías utilizando el software WXSM4 de NANOTEC en regiones de diferentes tamaños. Los resultados de estos análisis se pueden observar en la Fig. 8, donde se presentan barridos desde 3 μm hasta 500 nm. Cuando el barrido se realiza para un tamaño de 500 nm y 1 μm se observa la formación de una estructura que pertenece a un hexágono, pero al aumentar el barrido a 2 μm y 3 μm se va produciendo una distorsión en la posición de dicho hexágono. Por lo tanto todas las posiciones son posibles a partir de 2 μm ya que no hay una geometría definida.

De estos datos se puede inferir que el tamaño de dominio para estas estructuras porosas, fabricadas con las condiciones experimentales antes mencionadas se encuentra entre 0.5 y 1 μm . Comparando estas dimensiones con resultados de otros autores [13, 14, 15], encontramos que el tamaño de los dominios hallado en estas estructuras es inferior a los datos reportados previamente. Es posible que esto se deba a que los tiempos de anodizado empleados en este trabajo son inferiores a los de otras publicaciones.

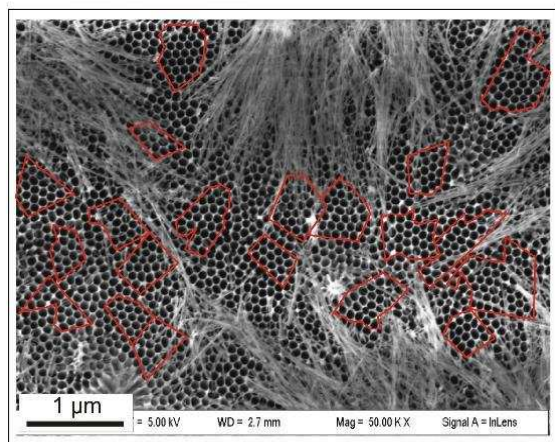


Fig. 7: Dominios formados a través de la superficie.

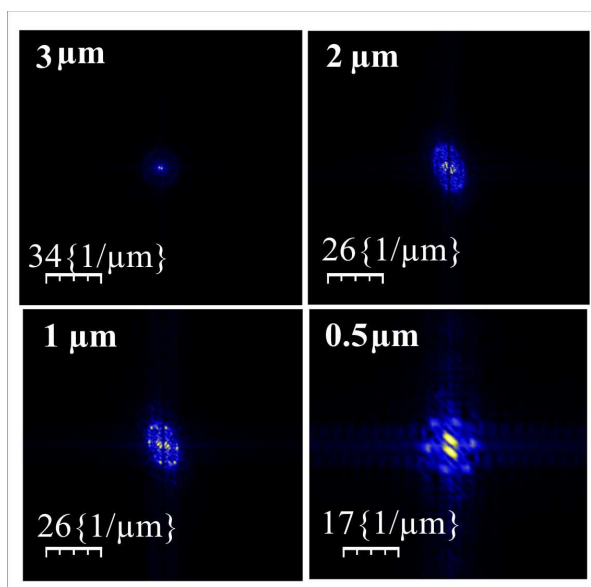


Fig. 8: Transformada de Fourier para diferentes barridos sobre la muestra de Al_2O_3 .

En la Fig. 9 se presentan las respuestas temporales de la corriente para distintos voltajes aplicados, durante el primer proceso de anodizado de una lamina de aluminio. Los mayores cambios en la corriente para todos los voltajes aplicados se producen entre la primera y tercera etapa.

El inicio del poro en la superficie, se ve representado en la gráfica por un aumento considerable en la tasa de disolución de la interfase óxido/solución con un tiempo característico que depende del voltaje aplicado. Es notable, además, la presencia de

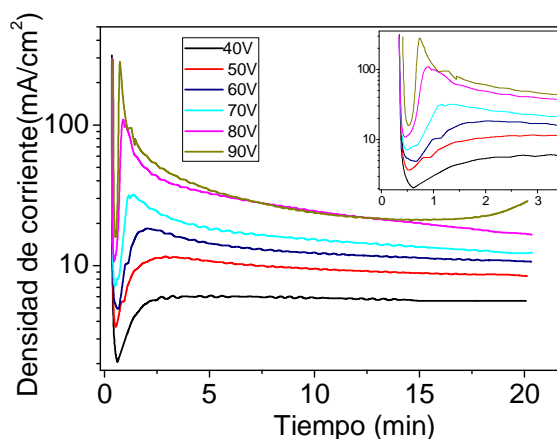


Fig. 9: Tasas de anodizado para los diferentes voltajes aplicados.

un pico (overshoot) en la corriente que es fuertemente dependiente del voltaje utilizado (zona III). El pico es claramente distinguido en el inserto de la Fig. 9. Es sabido que cuando el voltaje aplicado aumenta entonces aumenta la concentración de carga en cada centro de acumulación[10]. Este aumento de la carga genera una repulsión coulombiana mayor entre centros, dando lugar a que la distancia entre los mismos aumente. Al mismo tiempo un centro con mayor densidad de carga resultará en zonas de campo muy intenso que provocarán una aceleración en la disolución del óxido formado inicialmente. Finalmente una vez establecido el inicio del poro, solo queda la capa barrera entre el metal y el electrolito, consecuentemente la intensidad del campo baja localmente y la corriente se estabiliza en un valor casi constante. Esta situación corresponde a la prolongación del poro y su valor es dependiente de la tensión aplicada.

Se observan también en la Fig. 9 reiteradas oscilaciones de la corriente a medida que transcurre el tiempo de anodizado. Esto se debe al control de temperatura que se implementó por medio del elemento Peltier. Estas fluctuaciones de la densidad de corriente por el ascenso y descenso de la temperatura se atribuirían según Feiyue Li.[12], a la poca dispersión del calor durante la reacción, produciéndose un aumento de la temperatura y una aceleración de las tasas de disolución del óxido. Por lo tanto, cuando el dispositivo controlador de temperatura interrumpe la alimentación del Peltier para subir la temperatura, la densidad de corriente aumenta y luego disminuye cuando el dispositivo se enciende de nuevo.

De la observación de la curva de densidad de corriente que corresponde al voltaje de 90V en la Fig. 9 se ve que al final del anodizado presenta un aumento en la corriente. Sabemos que para voltajes altos la densidad de corriente tiende a aumentar debido al ascenso en las temperaturas locales que ocurre en el fondo del poro, resultando en una disipación de calor poco uniforme. Esto podría dar origen a una estructura porosa inhomogénea.

Según S. Shingubara [3] la concentración del electrolito es un factor que

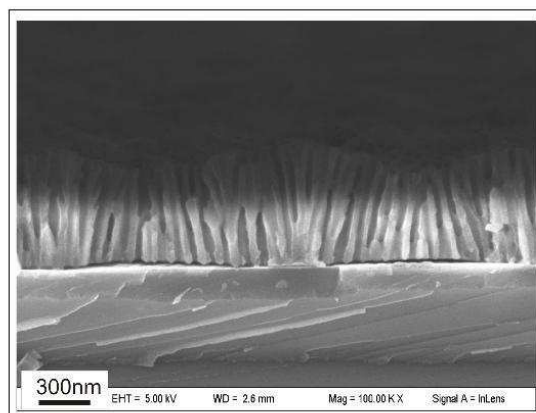


Fig. 10 Imágenes SEM del perfil de la muestra de alumina.

influye apreciablemente sobre la homogeneidad de la superficie porosa. Entonces se infiere que el agotamiento del electrolito sería una razón del aumento en la corriente al final del anodizado para el voltaje de 90V. Teniendo en cuenta esto y el efecto de la temperatura mencionado antes, la estructura tiende a ser poco homogénea y desordenada. Lo que coincide con la imagen de AFM que se presentó en la Fig. 3 para este voltaje.

Al utilizar estas películas de alúmina porosa sobre sustratos como el silicio cristalino, es posible hacer un marcado de esta plantilla. Por medio de este procedimiento se pretende mejorar las propiedades fotónicas del silicio poroso [5]. En la Fig. 10 se muestra la imagen obtenida por SEM, de una capa de aluminio que fue evaporada sobre un sustrato de silicio cristalino y que posteriormente fue anodizado, para así hacer efectiva la transferencia de poros sobre el silicio. Se observa como la estructura aún no alcanzó el ordenamiento, ya que los poros no han logrado un desarrollo perpendicular a la superficie. En parte esto puede deberse a que la capa de aluminio depositada es muy delgada (aproximadamente 600 nm para la capa de la foto de la Fig. 10). En consecuencia el procedimiento planteado en el presente trabajo requiere de la deposición de capas de aluminio de mayor espesor para lograr la estructura ordenada.



CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de alúmina porosa modificando los métodos convencionales de fabricación planteados en la literatura. Se hizo un monitoreo continuo de la corriente, que permite identificar cada etapa del proceso de formación de la alúmina porosa.

El óxido poroso formado presenta alto ordenamiento en su estructura y tamaño de dominio entre 0,5 y 1 μm sobre los sustratos del tipo láminas de aluminio. Estos valores corresponden a voltajes de 40, mientras que para voltajes mayores el ordenamiento se deteriora.

Se obtuvieron tamaños de poro y distancias entre los poros similares a los informados por otros autores. Finalmente se discuten las dificultades obtenidas para la transferencia de poros ordenados sobre silicio cristalino.

REFERENCIAS

- [1] Structural Features of oxide coatings on Aluminium, F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, J. Electrochem. Soc. 100 (9) (1953) 411-419.
- [2] Fabrication and structural characterization of highly ordered sub-100-nm planar magnetic nanodot arrays over 1cm^2 coverage area, Chang-Peng Li, Igor V. Roshchin, Xavier Battle, Michel Viret, Frédéric Ott, Ivan K. Schuller, Journal of Applied Physics 100 (2006) 0743181-0743187.
- [3] Ordered Two-Dimensional Nanowire Array Formation Using Self-Organized Nanoholes Of Anodically Oxidized Aluminum, S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakae, T. Takahagi, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 7791-7795.
- [4] Fabrication of Alumina Nanotubes and Nanowires by Etching Porous Alumina Membrana, Z. L. Xiao, Y. Han Catherine, U. Welp, H. H. Wang, W. K. Kwok, G. A. Willing, J. M. Hiller, R. E. Cook, D. J. Miller, and G. W. Crabtree, Nano Letters 2(11) (2002) 1293-1297.
- [5] Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer, D.Crouse, H.Y Lo, A. E. Miller, M. Crouse, Applied Physics Letters, 76 (49) (2000) 49-51.
- [6] Anodic Films on Aluminium, Corrosion: Aqueous Process and Passive Films, G.E. Thompson, G.C., Wood; Academic Press, chapter 5 (1983) 205-239
- [7] Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, H. Masuda; K. Fukuda, Science 268(9) (1995) 1446-1468.
- [8] The initial stages of aluminium porous anodization studied by Auger electron spectroscopy, V. P. Parkhutik, Corros. Sci. 26 (4) (1986) 295-310.
- [9] Alumina nanotemplate fabrication on silicon substrate, N.V. Myung, J.Lim, J-P. Fleurial, M. Yun, W. West, D. Choi, Nanotechnology 15(7) (2004) 833-838.
- [10] Preparation of anodic aluminium oxide templates on silicon substrates for growth of ordered nano-dot arrays, S.Y. Jeong, M.C. An, Y.S. Cho, D.J. Kim, M.C. Paek, K.Y. Kang, Current Applied Physics 9(1), (2009) S101-S103.
- [11] Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky, J. Appl. Phys. D. 25 (1992) 1258-1263.
- [12] On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide, Feiyue Li, Zhang Lan, M. Metzger Robert, Chem. Mater., 10(9) (1998) 2470-2480.
- [13] Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina, H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, Appl. Phys. Lett. 71 (19) (1997) 2770-2773.
- [14] Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina, B. Long, L. Wei Sang, J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 2527-2531.
- [15] Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization, L. Vojkuvka, L.F. Marsal, J. Ferre-Borrull, P. Formentin, J. Pallares, Superlattices and Microstructures 44(2008)577-582.