Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

Memòria justificativa de recerca de les convocatòries BCC, BE, BP, CTP-AIRE, DEBEQ, FI, INEFC, NANOS i PIV

La memòria justificativa consta de les dues parts que venen a continuació:
1.- Dades bàsiques i resums
2.- Memòria del treball (informe científic)

1.- Dades bàsiques i resums

Nom de la convocatòria

FI

Llegenda per a les convocatòries:

BCC	Convocatòria de beques per a joves membres de comunitats catalanes a l'exterior
BE	Beques per a estades per a la recerca fora de Catalunya
BP	Convocatòria d'ajuts postdoctorals dins del programa Beatriu de Pinós
CTP-AIRE	Ajuts per accions de cooperació en el marc de la comunitat de treball dels Pirineus. Ajuts de mobilitat de personal investigador.
DEBEQ (Modalitat A3)	Beques de Cooperació Internacional i Desenvolupament
FI	Beques predoctorals per a la formació de personal investigador
INEFC	Beques predoctorals i de col·laboració, dins de l'àmbit de l'educació física i l'esport i les ciències aplicades a l'esport
NANOS	Beques de recerca per a la formació en el camp de les nanotecnologies
PIV	Beques de recerca per a professors i investigadors visitants a Catalunya

Títol del projecte:

L'Anoditzat d'alumini com a eina per a la fabricació de nanomaterials 1D

Dades de l'investigador o beneficiari

Nom: Josep M
Cognoms: Montero Moreno
Correu electrònic: montero@ub.edu

Dades del centre d'origen

Electrodep - Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió
Departament de Química Física, Facultat de Química
Universitat de Barcelona
c/ Martí i Franquès 1 - 08028 Barcelona

Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

Número d'expedient
2005 FI 00626

Paraules clau:
Alúmina anòdica porosa
Anoditzat de l'alumini
Porus de diàmetre modulat
nanofils
nanotubs

Data de presentació de la justificació
27/04/2009

Josep M Montero Moreno

Nom i cognoms i signatura
del/de la investigador/a

Visttiplau del/de la responsable de la
sol·licitud

Generalitat de Catalunya
Departament d'Innovació,
Universitats i Empresa

Resum del projecte:

Resum en la llengua del projecte

El projecte se centra en la fabricació de nanomaterials 1D mitjançant una estratègia sintètica basada en la combinació de metodologies top-down i bottom-up: la deposició de materials diversos a l'interior de l'estructura porosa de l'alúmina anòdica. En una primera etapa del treball, es desenvolupa el procés de fabricació de les membranes poroses, conegut com anoditzat de l'alumini. S'analitzen diversos aspectes del procés per tal d'optimitzar-lo i aconseguir la fabricació de capes poroses d'elevada qualitat de manera controlada, reproduïble i utilitzant un alumini de baixa puresa. Posteriorment, s'avalua la versatilitat de les membranes com a plantilla per a l'obtenció de nanomaterials amb geometria 1D (nanofils i nanotubs) mitjançant tècniques diverses. D'una banda es fabriquen nanofils de níquel magnètics mitjançant tècniques electroquímiques de deposició, amb la novetat que la formació del dipòsit té lloc directament a través del sistema alumini – alúmina. D'altra banda, s'obtenen nanotubs d'òxid de ferro magnètic (Fe_3O_4) mitjançant la tècnica de deposició per capes atòmiques. Les dues tècniques permeten un alt control de tots els paràmetres estructurals. Finalment, s'inclou un estudi sobre la preparació de membranes poroses d'alúmina anòdica avançades. La principal característica d'aquestes membranes és la modulació a voluntat del diàmetre de porus, resultant en pseudo-nanoestructures 1D.

Resum en anglès

The aim of this project is the fabrication of 1D nanomaterials by applying a synthetic approach based on the combination of methodologies top-down and bottom-up: the deposition of materials into the porous structure of anodic alumina. In a first stage of the study, the fabrication process of porous membranes is developed, known as aluminium anodizing. Some aspects of the process are analyzed in order to optimize and achieve high quality anodic layers in a controllable and reproducible way and using low pure aluminium. Next, the versatility of these porous structures in the obtaining of nanomaterials with various 1D geometries (nanowires, nanotubs) by different techniques is evaluated. On the one hand, fabrication of magnetic nickel nanowires is carried out by electrochemical techniques, with the innovation that the deposition is performed directly through the aluminium – alumina system. On the other hand, nanotubs of magnetic iron oxide (Fe_3O_4) are obtained by atomic layer deposition. Both techniques allow for a high control of structural parameters. Finally, a study about preparation of advanced porous anodic alumina membranes is included. The main feature of these membranes is the modulation of the pore diameter at one's discretion, resulting in pseudo-nanostructures 1D.

2.- Memòria del treball

Introducció:

Els nanofils i nanotubs són una classe de nanomaterials 1D de gran interès tecnològic per les seves potencials aplicacions en vàries àrees de la ciència i la tècnica: biomedicina, ciència dels materials, emmagatzematge d'energia, electrònica, òptica, optoelectrònica, electroquímica, ciències de la computació, sensors, etcètera [1-9]. El gran nombre de processos de síntesi desenvolupats en l'última dècada multiplica de manera pràcticament il·limitada les possibilitats de modificar o desenvolupar les propietats dels materials en totes les seves besants: elèctriques, magnètiques, mecàniques, químiques, òptiques... Actualment s'han aconseguit fabricar multitud de nanofils i nanotubs a partir d'una gran quantitat de materials metàl·lics [10-12], semiconductors [13, 14], ceràmics [14-17] i polimèrics [18, 19].

Els processos de fabricació de nanomaterials s'acostumen a classificar en dos grans grups en funció del tipus d'estratègia de síntesi que s'ha fet servir, conegudes com a aproximacions *bottom-up* (de baix a dalt) i *top-down* (de dalt a baix) [20-24]. En aquest projecte, la síntesi de nanostructures 1D s'aborda des d'una metodologia que combina ambdues estratègies: *top-down* en la fabricació de cavitats 1D i *bottom-up* en el creixement restringit de les nanoestructures a l'interior de les cavitats 1D [2, 9, 11, 25-28].

La utilització de materials nanoporosos com a estructures plantilla s'ha mostrat un mètode molt efectiu en la producció de fils i tubs nanomètrics. El principal avantatge d'aquests mètodes és la facilitat de preparació del nanomaterial amb una morfologia determinada i controlada. Una plantilla nanoestructurada es defineix com una estructura matriu que conté una xarxa da cavitats nanomètriques (esfèriques, cilíndriques, etc.), que es poden omplir amb altres materials mitjançant les tècniques *bottom-up*. En eliminar l'estructura matriu el resultat és un conjunt de subestructures que repliquen les cavitats originals; si les cavitats són nanoporus cilíndrics, aleshores s'obtenen nanoestructures 1D.

Entre tots els materials porosos destaca l'alúmina porosa, que centra una part important de les investigacions realitzades en el camp de la síntesi de nanomaterials 1D via plantilla [2, 9, 26, 27, 29-31]. La seva peculiar estructura i les propietats que presenta la fan especialment avantatjosa a l'hora d'obtenir xarxes altament ordenades de nanofils i nanotubs.

Les membranes d'alúmina porosa o alúmina anòdica es fabriquen a través de l'anoditzat de l'alumini. El procés consisteix en l'oxidació controlada de l'alumini en una solució normalment àcida mitjançant l'aplicació d'un voltatge o un corrent anòdic que el força a oxidar-se segons la reacció:

$$2\,Al + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\,H^+ + 6\,e^-$$

La capacitat de la solució emprada de dissoldre l'òxid d'alumini determina en gran mesura el tipus d'estructura obtinguda. En presència d'un electròlit amb certa capacitat d'atac s'obté una estructura característica de doble capa barrera - porosa. La capa barrera es troba en contacte directe amb l'alumini i és una capa molt prima si es compara amb la capa porosa (10 – 200 nm). Es tracta d'una capa molt compacta constituïda bàsicament per alúmina amorfa però amb una certa incorporació d'ions procedents del bany [32-35]. La capa porosa es forma sobre la compacta, en contacte directe amb el medi extern i pot arribar a superar els centenars de micròmetres de

gruix. La capa porosa presenta una nanoestructura cel·lular hexagonal que recorda la forma d'un rusc d'abella: una xarxa de cel·les hexagonals, distribuïdes segons un empaquetament hexagonal, al centre de les quals s'obre un porus. El porus s'estén perpendicularment des de la superfície de l'òxid fins a la matriu d'alumini, de la que queda aïllat per la capa compacta. Les parets de les cel·les estan formades d'alúmina amorfa amb un cert grau d'hidratació i incorporen una fracció d'ions del bany. La figura 1 mostra un esquema de l'estructura. Els paràmetres més importants que la caracteritzen són el diàmetre de porus, la distància entre porus, el grau d'ordenació de la xarxa i la densitat de defectes. El diàmetre de porus determina el diàmetre de la corresponent nanoestructura 1D. La distància entre porus i la densitat de porus estan relacionades mitjançant raons trigonomètriques i determina la quantitat de nanofils que e poden obtenir a partir d'una plantilla. El grau d'ordenació i la densitat de defectes influeixen en la qualitat dels porus i, en conseqüència, les nanoestructures 1D associades.

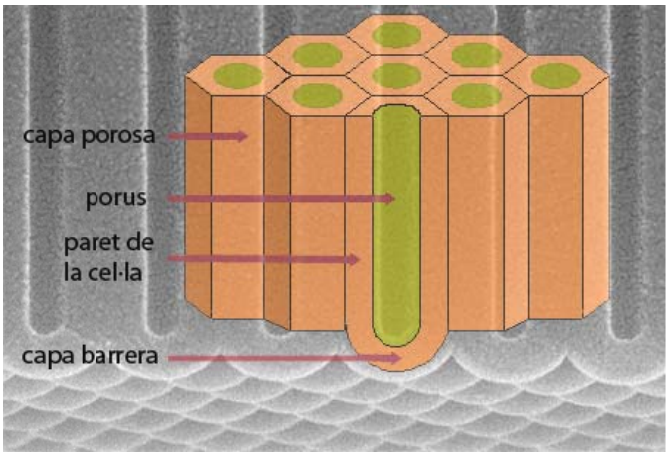

Figura 1. Esquema de la doble capa d'alúmina anòdica.

Secció experimental:

El metall emprat en aquest treball és un aliatge comercial d'alumini laminat de 0.7 mm de gruix subministrat per Alu-Stock, S.A. Té una puresa relativament elevada, comparat amb altres aliatges d'alumini (mínim Al 99.5%). S'han preparat tires de 27 x 125 mm.

Previ a l'anoditzat, l'alumini es sotmet a un pretractament consistent en cinc etapes, les quals també han estat analitzades en aquest treball: desgreix industrial amb Metex T5-40A (50 g/L); decapatge alcalí amb sosa càustica (NaOH 50 g/L) i gluconat sòdic (30 g/L); decapatge àcid en àcid nítric (HNO_3 30 %); polit electroquímic en dissolució mixta d'àcids (H_3PO_4:H_2SO_4 60:40); decapatge àcid final en dissolució de H_3PO_4 3.5% i CrO_3 2%.

L'anoditzat és realitza en una cel·la de dos èlctrodes. El càtode és un cilindre de plom i la peça d'alumini tractat fa d'ànode, amb una relació d'àrees entre 7.5 i 10. La dissolució s'agita vigorosament amb aire. El control dels paràmetres elèctrics es realitza mitjançant dos multímetres HP 34401A i una font de corrent *Grelco* GE2501DVG. L'anoditzat es realitza immediatament després del pretractament de l'alumini en una dissolució d'àcid oxàlic.

L'atac químic selectiu de l'alúmina es fa amb una dissolució de crom(VI) en àcid fosfòric: H_3PO_4 3.5 % - CrO_3 2%.

L'aprimament de la capa barrera es duu a terme fent servir la mateixa cel·la de l'anoditzat. El procés requereix l'aplicació d'un senyal variable amb el temps, per la qual cosa es fa servir una font de corrent controlable per ordinador (ES 075-2, *Delta Elektronika*) mitjançant *Labview*.

En l'electrodeposició de níquel s'ha fet servir un bany *Watts* típic. La deposició s'ha realitzat mitjançant una tècnica polsant combinada, el senyal de la qual va ser proposat a [36]. Aquest senyal s'ha optimitzat per a les membranes d'alúmina preparades segons el procés descrit anteriorment. Aquest senyal consta de tres polsos: pols catòdic galvanostàtic de 8 ms a -70 $mA \cdot cm^{-2}$, pols anòdic potenciostàtic a +1 V de 2 ms i etapa amb la cel·la en circuit obert de 1000 ms.

Els nanotubs s'han obtingut per deposició per capes atòmiques (ALD). S'ha fet servir un reactor *Savannah 100* de la marca *Cambridge Nanotech*. Les capes $SiO_2/Fe_2O_3/SiO_2$ s'han fet alternant els processos de deposició de SiO_2 i Fe_2O_3. Es disposa d'informació detallada dels processos de síntesi i del mecanisme de formació a [37, 38].

Resultats i discusió:

L'anoditzat d'alumini

En primer lloc es presenta un estudi sobre el procés de preparació i la caracterització de membranes d'alúmina porosa mitjançant el doble anoditzat de l'alumini. L'objectiu principal és fabricar capes anòdiques útils per a la fabricació de nanoestructures 1D, per la qual cosa les membranes han de satisfer una sèrie de requisits: presentar una estructura cel·lular hexagonal ben definida i homogenïa tant en superfície com en secció, mostrar un cert grau d'ordre per assegurar la màxima homogeneïtat, i provar un fàcil control dels paràmetres estructurals de la plantilla (d_{int}, d_p, δ_p), del seu gruix i del grau d'ordre a través de les condicions d'operació.

Per a tal fi, s'ha realitzat un estudi de la influència de diversos paràmetres d'operació en els dos modes bàsics de control de l'anoditzat: control de voltatge (o potenciostàtic) i control de corrent (o galvanostàtic). S'ha analitzat la importància de l'estat superficial de l'alumini abans del procés d'anoditzat, determinant-ne la relació amb el doble anoditzat auto-ordenat. S'ha estudiat l'evolució de l'estat superficial de l'alumini durant les diferents etapes de pretractament. S'ha observat que per assolir un grau d'ordenació elevat de la membrana és necessari treballar amb una superfície de molt baixa rugositat i alhora neta de compostos intermetàl·lics o material precipitat. Una etapa com l'electropolit de l'alumini esdevé essencial per a la consecució dels objectius marcats anteriorment, però no única, sobretot considerant el grau d'impuresa de l'alumini tractat. Els resultats assenyalen la necessitat de les diverses etapes de pretractament: un **desgreixatge alcalí** per eliminar restes de greixos i olis incorporats a la superfície durant la manipulació o el procés de fabricació de l'alumini; un **decapat alcalí** per renovar tota la superfície, eliminant la capa més externa i, en conseqüència, malmesa i un **decapat àcid** per dissoldre el precipitat format durant l'atac alcalí de l'alumini. Gràcies a l'**electropolit i el decapat àcid** final es redueix fins a un 80 % la rugositat superficial inicial, a més d'eliminar els compostos intermetàl·lics i òxids superficials i renovar la superfície per minimitzar els defectes. Amb aquest procés es genera una capa compacta d'òxid superficial, la qual està íntimament relacionada amb

el procés de nucleació dels porus durant les etapes inicials de l'anoditzat. L'optimització de la capa formada durant l'electropolit i el posterior atac en dissolució àcida permet obtenir una superfície amb una rugositat considerablement homogènia, la qual condueix a capes d'alúmina amb una bona estructura per a l'obtenció de nanomaterials 1D. Es troba que el doble anoditzat funciona igualment per a un alumini relativament impur (99.5 %), en comparació amb l'alumini d'alta puresa utilitzat comunament (> 99.999 %), si es realitza el procés de pretractament adient.

En una segona etapa de l'estudi, s'analitza el procés del doble anoditzat, tant en control de voltatge com de corrent, per tal de trobar les millors condicions per a l'obtenció de les plantilles poroses. La comparació dels processos mostra que, tot i comportar-se de manera molt semblant, la similitud està limitada a les condicions d'operació i al tipus d'alumini utilitzat. Per exemple, com es descriu més endavant, el mecanisme de formació de la capa és semblant en les etapes inicials, però difereix quan l'anoditzat és perllonga durant massa temps. D'altra banda, les eficiències obtingudes són similars, però com la densitat de corrent és fixa per a un procés en control de corrent, i en canvi, varia amb les condicions experimentals per a un procés en control de voltatge, les velocitats de creixement són diferents. Pel que fa als paràmetres estructurals (d_{int} i $\delta_{cel\cdot la}$), s'ha comprovat que únicament estan determinats pel valor del voltatge que s'estableix a la interfase de l'alumini, independentment del mode de treball. En un procés en control de voltatge d_{int} no varia amb el temps, sempre que el voltatge no es modifiqui externament i, almenys, per a anoditzats de fins a tres hores (els més llargs assajats, amb gruixos de fins a 30 m). La dependència de d_{int} amb el voltatge és força lineal en un ampli rang de voltatges (35 V – 55 V), amb un pendent constant aproximadament de 2.6 nm·V^{-1}. És a dir, utilitzar un alumini menys pur no modifica el comportament obtingut segons els estudis realitzats amb alumini > 99.999 %. En un procés en control de corrent, la dependència no és tan senzilla. Si s'analitza l'evolució temporal del voltatge, es troba que el paràmetre d_{int} presenta el mateix comportament que el descrit anteriorment, sempre que l'anoditzat finalitzi dins el interval de pseudo-estacionarietat (< 60 min). Per a anoditzats més llargs es detecta un augment continu del voltatge amb el temps. La d_{int} mesurada a la base de la capa porosa augmenta en concordança amb aquesta pujada del voltatge, seguint el valor donat per la relació d_{int} - voltatge per als processos en control de voltatge (2.6 nm·V^{-1}). Aquest fet suggereix l'existència d'una interrelació entre el gruix de la capa porosa i el camp elèctric establert a la capa barrera. El problema de la difusió a través del porus, que en un procés en control de voltatge es revela en la disminució del corrent amb el temps (el camp elèctric és manté fix a la base dels porus), en un procés en control de corrent es manifesta en un augment del voltatge total enregistrat. Aquest fet produeix, en conseqüència, canvis progressius en l'estructura de la capa i constata una relació existent entre el camp elèctric generat a la capa barrera i el caràcter fisicoquímic de la interfase òxid – dissolució a la base del porus.

El fenomen de l'auto-ordenació depèn exclusivament del voltatge, ja sigui aplicat o mesurat i es manifesta a voltatges entre 40 i 60 V en àcid oxàlic. A voltatges inferiors o superiors l'estructura auto-ordenada desapareix i es formen cel·les irregulars. En control de voltatge, les condicions experimentals no afecten, almenys en el rang assajat. En control de corrent, la resposta electroquímica del sistema varia amb les condicions experimentals aplicades. Es poden trobar diferents condicions experimentals que portin a auto-ordenació. Altrament, s'ha observat un increment del desordre quan s'augmenta el temps d'anoditzat. L'alumini conté una sèrie de partícules intermetàl·liques de comportament electroquímic diferent a la matriu [39-41]. A mesura

que el procés avança, les partícules s'incorporen a la capa i causen una desestructuració local, ja que la velocitat de creixement de l'anoditzat és menor. Com més ràpid (majors densitats de corrent) o més llarg es el procés, més gran és el número de partícules incorporades i pitjor l'ordenació obtinguda.

També s'ha analitzat el fenomen de la nanotexturació de l'alumini en el procés de doble anoditzat i la importància en l'etapa de nucleació dels porus. És conegut que la creació d'un patró sobre la superfície de l'alumini serveix de punt de nucleació dels porus de l'anoditzat [42-45]. Mitjançant una sèrie de nanotextures (d_{int} entre 100 – 160 nm), s'ha analitzat la compatibilitat entre el procés de nucleació dels porus i els patrons marcats per la nanotextura. S'ha establert que, si el voltatge aplicat en el segon anoditzat és superior o igual al de la primera etapa ($V_{2AN} \geq V_{1AN}$), la nucleació dels porus procedeix segons el marcatge de la superfície. De tota manera, el creixement de la capa segons aquesta nanotextura es conserva només durant un cert temps, més curt com més gran és la diferència entre els voltatges aplicats. D'altra banda, si el voltatge aplicat en el primer anoditzat és superior al voltatge aplicat en el segon ($V_{1AN} > V_{2AN}$), la nucleació procedeix sense influència de la nanotextura prèvia. En aquest cas es pot observar la nucleació de més d'un porus per unitat cel·lular de l'estructura, quantitat que depèn de la diferència de voltatge aplicada entre les dues etapes.

Electrodeposició de nanofils de níquel a través del sistema Al-OAA

En aquest projecte es planteja utilitzar una estructura porosa modificada com a elèctrode per a dipositar directament sobre l'alumini base (Al/OAA). El principal problema que presenta aquest mètode és l'estructura de doble capa de l'alúmina, que la fa no conductora [46]. L'electròlit que omple els porus no entra en contacte directe amb l'alumini, sinó que n'està aïllat per la capa barrera. En conseqüència, l'electrodeposició sobre l'alumini anoditzat no és possible si no s'assoleix un voltatge suficientment elevat com per a compensar la resistència elèctrica de la capa barrera. El problema és que en aquestes condicions petites discrepàncies locals en el gruix de la capa barrera originen grans diferències en el pas de corrent local entre porus, amb el qual l'electrodeposició és molt poc homogènia.

Una manera de minimitzar aquest problema és la reducció controlada del gruix de la capa barrera, que és el que s'analitza a continuació. El procediment d'aprimament que aquí es planteja es basa en la proporcionalitat existent entre el gruix de la capa barrera i el voltatge aplicat durant el procés d'anoditzat [34]. L'aprimament i reducció de la compacitat de la capa barrera s'aconsegueix actuant sobre les dimensions de les cel·les de la capa porosa, disminuint el camp elèctric generat a la capa barrera de manera controlada i progressivament. S'ha de trobar un compromís entre el gruix de la capa barrera a cada instant i el voltatge mínim necessari per a que el procés no s'aturi. Així s'incentiva la dissolució de l'òxid a la base del porus respecte la seva formació a la interfase alumini – alúmina.

S'han assajat dos tipus de senyal electroquímic en forma de caiguda exponencial de la densitat de corrent, un de caràcter continu i l'altre discontinu (esglaonat). Com a norma general s'ha preferit treballar a temperatures baixes (5 ºC) per tal de minimitzar el fenomen d'eixamplament de porus a conseqüència de l'atac químic que el medi àcid causa a les parets dels porus. Cada senyal està caracteritzat per una sèrie de paràmetres. En el cas del senyal esglaonat, la densitat de corrent inicial i la durada del primer esglaó defineixen tots els altres paràmetres. En el cas de la

caiguda exponencial contínua, són la densitat de corrent inicial i la durada total del procés. A la taula 1 es mostren les expressions algebraiques utilitzades en cada cas.

Senyal discontinu (n_t = 5 esglaons)	j_0, t_0	$j_n = \frac{j_{n-1}}{2}, \qquad t_n = 2 \cdot t_{n-1}$
Senyal continu	j_0, t_f	$j(t) = j_0 \cdot \left(A \cdot e^{-t/\alpha} + B \cdot e^{-t/\beta}\right)$

Taula 1. Senyals aplicats en el procés d'aprimament de la capa barrera

Amb els estudis realitzats, s'ha trobat que hi ha un valor llindar del voltatge final mesurat durant el procés de reducció de la capa barrera (~ 10 V en l'àcid oxàlic emprat). Si no s'assoleix un valor inferior a aquest voltatge, no s'aconsegueix la posterior electrodeposició polsant de níquel. També s'ha determinat que anar més enllà de 2 V finals és contraproduent per a la capa. Si la reducció de la capa barrera és massa agressiva, l'alúmina pot perdre totalment o parcialment l'adherència al substrat d'alumini i desprendre's durant l'electrodeposició polsant, situació en la que els nanofils quedaran connectats entre ells per la seva base (unió de tots els porus).

S'ha detectat que el procés de reducció genera una estructura ramificada a la base dels porus de l'anoditzat. S'ha analitzat aquesta estructura observant els nanofils obtinguts en la següent etapa d'electrodeposició. Aquest fenomen és una conseqüència directa de la relació entre la densitat de porus *i el* voltatge. L'estabilitat del diàmetre de cel·la està determinada pel camp elèctric generat a la capa barrera. Existeix una correlació entre el número de desdoblaments del porus i l'evolució del voltatge. El fet que es produeixin el mateix nombre de ramificacions, tant si el procés és esglaonat com continu, apunta a què la força inductora del desdoblament és l'existència d'un valor llindar de voltatge per sota del qual el diàmetre del porus és insostenible.

D'altra banda, s'ha trobat que existeix una bona correlació entre la longitud total de l'estructura ramificada i la càrrega aplicada en el procés global. Així, la longitud de l'estructura varia en funció dels diferents senyals analitzats sempre que es modifiqui la càrrega aplicada en el procés, situació que obre la possibilitat de control del disseny de l'estructura ramificada. En el cas de l'aplicació en síntesi de nanoestructures 1D, interessa minimitzar l'efecte que l'estructura ramificada pugui tenir sobre les propietats dels nanofils. Amb aquesta finalitat s'han seleccionat les condicions que generen l'estructura més reduïda.

Les mesures de difracció electrònica obtingudes amb el microscopi HR-TEM mostren de manera qualitativa que l'estructura cristal·lina dels nanofils de níquel en les àrees ramificades és policristal·lina o nanocristal·lina, mentre que en el tronc central del nanofil el creixement és policristal·lí, tal i com han observat altres autors en nanoestructures d'aquest tipus [47, 48].

Un altre aspecte interessant del procés és la possibilitat de bloquejar les àrees afectades per la desestructuració causada per les partícules intermetàl·liques, en funció del tipus de senyal aplicat. S'ha observat que, quan l'aprimament es realitza amb el senyal discontinu, els nanofils de níquel no es dipositen a les àrees afectades per aquestes partícules. En canvi, quan el procés es realitza amb el senyal continu, tota la superfície s'activa i el níquel es diposita arreu de la mostra.

El mecanisme pel qual es produeix aquesta diferenciació en ambdós processos s'ha interpretat com una conseqüència de la manera en què la capa barrera respon als senyals aplicats en les zones afectades pels intermetàl·lics. En aquests punts, tal i com es va evidenciar durant l'estudi del procés d'anoditzat, el procés d'oxidació transcorre a una velocitat menor. Quan el procés d'aprimament es realitza de manera contínua, tota la capa barrera respon bé al canvi gradual de corrent imposat. Si es realitza per salts, els punts on l'anoditzat és lent (les àrees afectades pels intermetàl·lics) no tenen temps de respondre de la mateixa manera a aquests canvis, de manera que l'aprimament és menys efectiu.

Modulació del diàmetre de porus i obtenció de nanotubs magnètics

Una de les característiques del procés d'anoditzat és que la porositat de l'alúmina anòdica es pot adequar en funció de les condicions experimentals utilitzades. Bàsicament el control d'aquest paràmetre depèn del tipus de bany utilitzat i del voltatge aplicat. En un treball previ presentat per *W. Lee et al.* [49] es demostrava la possibilitat de modular el diàmetre dels porus mitjançant canvis de porositat. Les modulacions s'aconseguien introduint canvis en el procés d'anoditzat. Si les condicions s'escollien de manera que es conservés d_{int}, els canvis es produïen sense alterar l'estructura. En aquest treball combinaven dos tipus de processos d'anoditzat, denominats anoditzat suau i anoditzat dur. L'anoditzat suau és el que es realitza en condicions normals. L'anoditzat dur és un règim de creixement especial, en el qual la capa d'alúmina es crea a voltatges superiors als aplicats normalment per al bany utilitzat. En aquestes condicions cal estabilitzar el procés per evitar l'aparició de fenòmens catastròfics locals, el que s'aconsegueix treballant en condicions concretes i modificant l'estat superficial de l'alumini inicial [49-52]. En el treball també es mostra que és factible assolir règims de creixement auto-ordenats en aquestes condicions.

A continuació es descriu l'optimització realitzada en aquest procés per a l'obtenció de membranes d'alúmina porosa perfectament ordenades en empaquetament hexagonal (presència d'un únic monodomini) amb una distància entre cel·les de 235 nm i porus de diàmetre modulat (modulacions entre 70 i 150 nm). L'objectiu és la producció de nanotubs magnètics d'òxid de ferro amb diferent nombre de transicions, per a la posterior caracterització de la influència d'aquest tipus de variacions nanomètriques controlades en les seves propietats magnètiques.

El procés es realitza en diverses etapes. En primer lloc es marca l'alumini amb una plantilla de piràmides de Si_3N_4 distribuïdes segons un empaquetament hexagonal i separades 235 nm. A continuació es duu a terme un primer anoditzat suau curt per generar una capa d'òxid que ajuda a estabilitzar l'anoditzat dur següent. Es poden realitzar diversos cicles d'anoditzat suau - dur per produir el nombre de modulacions desitjat (s'ha arribat a experimentar fins a 4 cicles sense problemes).

S'ha utilitzat un bany d'àcid fosfòric per a l'anoditzat suau i un bany d'àcid oxàlic per a l'anoditzat dur. L'elecció d'aquests banys està supeditada a la distància de separació dels porus fixada per la nanoimpressió (d_{int} = 235 nm). L'anoditzat auto-ordenat en àcid oxàlic es realitza a 40 V i genera porus amb una distància de separació de 100 nm, però en condicions d'anoditzat dur es poden assolir valors més grans. L'anoditzat suau auto-ordenat en àcid fosfòric es realitza a 195 V, amb distàncies entre porus típiques de 500 nm. En aquest treball es combinen ambdós processos i es reajusten els valors de voltatge per tal d'obtenir la mateixa distància entre porus. D'aquesta manera s'afavoreix la transició entre els dos anoditzats i es minimitza la

desestructuració. Els estudis realitzats assenyalen uns valors de voltatge òptims de 72 V per a l'anoditzat suau i 93 V per a l'anoditzat dur. De la mateixa manera, s'ha optimitzat la temperatura i concentració dels banys i s'ha trobat que el factor que més determina el grau de conservació de l'ordenació és la temperatura del bany d'àcid oxàlic durant el procés d'anoditzat dur. S'ha observat que a menor temperatura es reté una major fracció de nanoimpressió. Les limitacions pròpies de la dissolució (congelació del dissolvent i precipitació de l'àcid oxàlic) no permeten anar més enllà de 0.5 ^{0}C. A aquesta temperatura, el percentatge d'ordenació de la superfície *on-bottom* no és satisfactòriament elevat, però la tendència a un millor resultat al disminuir la temperatura ha fet pensar en la reducció de la temperatura de congelació del bany com una possible solució. Treballs previs [50] ja mostren que treballar a temperatures inferiors als 0 ^{0}C ajuden a estabilitzar el creixement de la capa anòdica quan s'apliquen alts camps elèctrics en el cas de l'anoditzat en fosfòric. Per evitar la congelació s'utilitza una barreja aigua – etanol, de menor punt de congelació. Aquesta idea s'ha aplicat a l'anoditzat dur en àcid oxàlic i també ha funcionat de la mateixa manera. En aquestes condicions es possible obtenir membranes altament ordenades amb un desenvolupament perfecte del porus a través de tota la capa.

Un cop optimitzats els processos d'anoditzat dur i anoditzat suau, es procedeix a la combinació d'aquests processos per induir canvis controlats del diàmetre de porus. La taula 2 resumeix les condicions bàsiques del procés i els principals paràmetres de l'estructura.

Anoditzat suau	H_3PO_4 4 %	72 V	10 ^{0}C	235 nm	23 porus· m^{-2}	110 nm	20 %
Anoditzat dur	$H_2C_2O_4$ 0.15 M	93 V	-5 ^{0}C	235 nm	23 porus· m^{-2}	60 nm	6 %

Taula. 2. Condicions d'operació dels processos d'anoditzat i paràmetres de les estructures poroses corresponents.

Com es pot observar, la porositat de les estructures obtingudes és diferent, condició indispensable per a la inducció de la modulació del diàmetre. El canvi en el diàmetre de porus suposa pràcticament un 50 %.

D'altra banda, un altre aspecte a considerar en el procés de modulació és la necessitat de mantenir un control de les velocitats de creixement de les capes en ambdós modes d'anoditzat per tal de fixar la longitud de les diferents seccions. Amb aquest objectiu, s'ha realitzat un estudi de l'evolució temporal del gruix per als dos tipus d'anoditzat i les possibles interaccions en realitzar les diferents combinacions de processos. En l'anoditzat suau, la velocitat de creixement és constant durant els primers 500 min (1.1 m·h^{-1}). Seguidament, la velocitat decreix progressivament fins a 0. En aquest punt, les velocitats de formació i dissolució química de la capa porosa es troben en equilibri i s'ha assolit el gruix màxim possible per a aquelles condicions (entre 20 i 30 m). En el cas de l'anoditzat dur, inicialment la velocitat no és constant, sinó que disminueix fins a estabilitzar-se en un valor de 10 m·h^{-1}. Així, inicialment és 40 m·h^{-1}, al cap de 30 minuts cau a la meitat (20 m·h^{-1}), als 60 minuts val 14 m·h^{-1} i finalment als 90 minuts arriba al valor d'estabilització de 10 m·h^{-1}, que es manté al

menys durant els 210 minuts següents. Aquest comportament és característic de l'anoditzat dur i evidencia el problema de la difusió d'espècies a la capa barrera (principalment l'anió òxid). En anoditzats suaus (camp elèctric relativament baix), les velocitats dels processos involucrats en la formació i dissolució de la capa barrera són suficientment lentes com per a que la difusió dels ions al seu través no limiti el procés global. Ràpidament s'estableix una velocitat de creixement constant, només limitada en els processos d'anoditzat llargs, quan l'efecte d'atac químic de l'òxid es torna evident. En l'anoditzat dur (camp elèctric relativament alt), els processos s'acceleren considerablement, de tal manera que la difusió de les espècies iòniques a través de la capa barrera es torna un factor limitant.

Per tal d'establir les influències que ambdós processos poden tenir en combinar-los sobre les velocitats de creixement, s'ha analitzat la variació en el gruix dels diferents trams generats segons el procés indicat a la taula 3. S'observa que en les seccions corresponents a l'anoditzat suau el gruix es manté constant, mentre que en l'anoditzat dur, el gruix es redueix a cada etapa, tot i que la diferència de gruix entre les etapes també es fa cada cop més petita. Així doncs, s'ha comprovat que la velocitat de creixement en l'anoditzat suau no varia quan es combina amb anoditzat dur, respecte la velocitat mesurada en el procés purament d'anoditzat suau (1.1 $m \cdot h^{-1}$), almenys després de 5 etapes. En aquest cas, el temps d'anoditzat es pot utilitzar per determinar el gruix de cadascuna de les seccions. Pel que fa al comportament de l'anoditzat dur, per tal de generar seccions amb un control més senzill i acurat del gruix, s'ha establert que existeix una relació lineal entre la càrrega elèctrica total transferida durant el procés d'anoditzat dur i el gruix de les seccions.

Etapa 1	→	Anoditzat suau	25 minuts	0.5 m
Etapa 2	→	Anoditzat dur	20 minuts	20 m
Etapa 3	→	Anoditzat suau	60 minuts	1.1 m
Etapa 4	→	Anoditzat dur	20 minuts	11 m
Etapa 5	→	Anoditzat suau	60 minuts	1.1 m
Etapa 6	→	Anoditzat dur	20 minuts	9 m

Taula 3. Procés múltiple d'anoditzat utilitzat per a la fabricació de membranes poroses de diàmetre modulat.

Utilitzant la relació L/Q = 0.6 $m/(C \cdot cm^{-2})$ es pot predir, en conseqüència, la càrrega elèctrica necessària que s'ha de fer passar durant el procés d'anoditzat per tal d'obtenir un gruix determinat.

Finalment s'ha comprovat que les nanoestructures fabricades amb aquest tipus de membranes són capaces de reproduir amb fidelitat els canvis introduïts en el diàmetre de porus. Aquestes membranes s'han fet servir per obtenir nanotubs magnètics de $SiO_2/Fe_3O_4/SiO_2$ obtinguts mitjançant ALD, els quals també demostren la viabilitat d'aquesta metodologia. Els procés és prou versàtil ja que la deposició té lloc homogèniament sobre les parets dels porus, creixent a una velocitat molt constant que permet una elevada definició del gruix de les capes (6 nm/10 nm/6 nm). L'anàlisi de les propietats magnètiques d'aquest tipus de materials indica que existeixen diferències de comportament en funció del nombre de modulacions introduïdes.

Conclusions

S'ha desenvolupat amb èxit un procés d'anoditzat complet, senzill, versàtil i econòmic, i que inclou les diverses etapes de pretractament. El protocol establert s'ha mostrat molt versàtil en la fabricació controlada de capes poroses d'alúmina aptes per a la síntesi de nanofils i nanotubs. Els coneixements adquirits seran de gran utilitat pel desenvolupament de nous nanomaterials al laboratori. A continuació es resumeixen les principals conclusions:

- Es demostra la viabilitat de l'ús d'un alumini de baixa puresa (Al>99.5 %) per a la fabricació de nanoestructures 1D, però amb certes limitacions provocades per la presència de partícules intermetàl·liques. S'ha demostrat que el fenomen de creixement auto-ordenat també es dóna en aquest tipus d'alumini i que és aplicable un procés de doble anoditzat.
- S'ha optimitzat el pretractament de la superfície de l'alumini. El protocol implementat permet assolir un bon control i reproductibilitat del procés, que permet obtenir capes anòdiques de major qualitat. L'ajust de la rugositat, la quantitat d'intermetàl·lics i la presència d'òxids superficials són les eines que han permès aconseguir aquest alt nivell de control.
- S'ha assajat amb èxit el procés de doble anoditzat en els modes de control en voltatge i en corrent. La comparació d'ambdós procediments posa de manifest el diferent comportament dels paràmetres estructurals, així com petites diferencies en el mecanisme de formació i creixement de la capa porosa. Durant l'estat pseudo-estacionari, ambdós mètodes són equivalents.
- S'ha analitzat el fenomen de la nanotexturació de la superfície de l'alumini després del primer anoditzat. S'ha comprovat que la nanotexturació es manté si la diferència de voltatge entre el primer i el segon anoditzat és petita, i no actua i es genera una nova estructura sobre l'existent si la diferencia és gran.
- S'ha demostrat que el sistema Al/OAA es pot utilitzar com a elèctrode per a dipositar un metall directament a l'interior de l'estructura porosa, amb un aprimament previ de la capa barrera. S'han assajat dos tipus de senyals per a induir l'aprimament de la capa barrera i s'han analitzat els diversos paràmetres característics dels senyal que determinen l'èxit del procés. Tot i que ambdós senyals permeten una posterior deposició del metall, hi ha diferències quant a la resposta de les partícules intermetàl·liques.
- Mitjançant aquest sistema, emprant un senyal polsant adequat s'ha aconseguit el creixement homogeni de nanofils de níquel al sinus dels porus d'alúmina. Posteriorment, s'ha intentat la deposició d'altres metalls amb la mateixa tècnica. Tot i que la deposició és possible, no es realitza tan homogèniament com en el cas del níquel molt probablement per efecte de l'acció de les partícules intermetàl·liques.
- S'han produït capes poroses amb diàmetre de porus modulat utilitzant la diferent porositat de l'anoditzat dur en àcid oxàlic i el suau en ácid fosfòric, ambdós en règim de creixement auto-ordenat. S'ha utilitzat la nanoimpressió per a la generació d'un patró, que s'ha aconseguit mantenir durant el creixement de la capa porosa utilitzant les condicions auto-ordenades optimitzades. La combinació dels processos ha generat la modulació del porus desitjada, que s'ha pogut repetir diverses vegades sense pèrdua d'ordenació. Finalment s'ha demostrat la viabilitat d'aquestes membranes en l'obtenció de nanoestructures 1D: nanofils de níquel

mitjançant electrodeposició i nanotubs de magnetita mitjançant la deposició per capes atòmiques.

Bibliografia

[1] S. Bellucci, *Phys. Status Solidi C* 2 (2005) 34
[2] M. Hernández-Vélez, *Thin Solid Films* 495 (2006) 51
[3] C.A. Berven , V.V. Dobrokhotov, *Int. J. Nanotechnol.* 5 (2008) 402
[4] J. Chen, B.J. Wiley , Y. Xia, *Langmuir* 23 (2007) 4120
[5] S.V.N.T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, D. Bera , S. Seal, *Prog. Mater Sci.* 52 (2007) 699
[6] C.M. Lieber, *Solid State Commun.* 107 (1998) 607
[7] L. Shi, C. Yu , J. Zhou, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22102
[8] D. Yang , Z. Liu, *New Dev. Nanotechnol. Res.* (2007) 95
[9] J. Weber, R. Singhal, S. Zekri , A. Kumar, *Int. Mater. Rev.* 53 (2008) 235
[10] V. Rodrigues , D. Ugarte, *Nanotechnology* 13 (2002) 404
[11] T.R. Kline, M. Tian, J. Wang, A. Sen, M.W.H. Chan , T.E. Mallouk, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7555
[12] M. Li, T.S. Mayer, J.A. Sioss, C.D. Keating , R.B. Bhiladvala, *Nano Lett.* 7 (2007) 3281
[13] H. Pan , Y.P. Feng, *ACS Nano* 2 (2008) 2410
[14] M. Law, J. Goldberger , P. Yang, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34 (2004) 83
[15] A. Liu, *Biosensors & Bioelectronics* 24 (2008) 167
[16] H.M. Shang, Y. Wang , G. Cao, *Key Eng. Mater.* 336-338 (2007) 2122
[17] K. Varghese Oomman , A. Grimes Craig, *J Nanosci Nanotechnol* 3 (2003) 277
[18] J. Kameoka, D. Czaplewski, H. Liu , H.G. Craighead, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1503
[19] G.-Y. Zhao , H.-L. Li, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 590
[20] W. Lu , M. Lieber Charles, *Nat. Mater.* 6 (2007) 841
[21] L. Wang Kang, *J Nanosci Nanotechnol* 2 (2002) 235
[22] M. Shimomura , T. Sawadaishi, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6 (2001) 11
[23] J.Y. Cheng, C.A. Ross, H.I. Smith , E.L. Thomas, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 18 (2006) 2505
[24] A.A. Rempel, *Russ. Chem. Rev.* 76 (2007) 435
[25] T.L. Wade , J.E. Wegrowe, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* 29 (2005) 3
[26] A. Huczko, *Appl. Phys. A* 70 (2000) 365
[27] J.C. Hulteen , C.R. Martin, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1075
[28] Y. Sun, R.A. Graff, M.S. Strano , J.A. Rogers, *Small* 1 (2005) 1052
[29] S. Inoue, S.-Z. Chu, K. Wada, D. Li , H. Haneda, *Science and Technology of Advanced Materials* 4 (2003) 269
[30] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue , S. Todoroki, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3147
[31] C.Y. Han, Z.L. Xiao, H.H. Wang, G.A. Willing, U. Geiser, U. Welp, W.K. Kwok, S.D. Bader , G.W. Crabtree, *Plat. Surf. Finish.* 91 (2004) 40
[32] G. Patermarakis , K. Moussoutzanis, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 699
[33] V.P. Parkhutik, *Corros. Sci.* 26 (1986) 295
[34] P.G. Sheasby , R. Pinner, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys*, 2001
[35] Y. Yamamoto , N. Baba, *Thin Solid Films* 101 (1983) 329
[36] K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li , U. Gösele, *Adv. Mater.* 12 (2000) 582
[37] J. Escrig, J. Bachmann, J. Jing, M. Daub, D. Altbir , K. Nielsch, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 214421/1

[38] M. Daub, J. Bachmann, J. Jing, M. Knez, U. Goesele, S. Barth, S. Mathur, J. Escrig, D. Altbir , K. Nielsch, *ECS Trans.* 11 (2007) 139
[39] S.M. Moon, M. Sakairi , H. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B399
[40] N. Birbilis , R.G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B140
[41] R.G. Buchheit, L.M. Maestas , N.R. Sorensen, *Proceedings - Electrochemical Society* 93-28 (1993) 187
[42] F. Li, L. Zhang , R.M. Metzger, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2470
[43] H. Asoh, S. Ono, T. Hirose, M. Nakao , H. Masuda, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3171
[44] Y.E. Makushok, V.P. Parkhutik, J.M. Martinez-Duart , J.M. Abella, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994) 661
[45] M. Ghorbani, F. Nasirpouri, A. Iraji zad , A. Saedi, *Materials & Design* 27 (2006) 983
[46] A. Jagminas, A. Jagminiene , E. M;atulionis, *Chemija* 14 (2003)
[47] C.G. Jin, W.F. Liu, C. Jia, X.Q. Xiang, W.L. Cai, L.Z. Yao , X.G. Li, *J. Cryst. Growth* 258 (2003) 337
[48] J. Xu , X. Huang, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1491
[49] W. Lee, R. Ji, U. Gosele , K. Nielsch, *Nat Mater* 5 (2006) 741
[50] Y. Li, M. Zheng, L. Ma , W. Shen, *Nanotechnology* 17 (2006) 5101
[51] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch , U. Gösele, *ACS Nano* 2 (2008) 302
[52] S.-Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai , A. Yasumori, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2115