

ESTUDIO MORFOLÓGICO DEL PROCESO DE ENSANCHAMIENTO DE POROS EN PELÍCULAS DE ALÚMINA ANODIZADA

MORFOLOGICAL STUDY OF PORE WIDENING PROCESS IN ANODIZED ALUMINA FILMS

Pardo-Saavedra D C^a, Londoño-Calderón C L^b, Menchaca-Nal S^b, Pampillo L G^a, Martínez-García R^b, Socolovsky L M^a

^a Laboratorio de Sólidos Amorfos, INTECIN-CONICET Facultad de Ingeniería - Universidad de Buenos Aires

^b Grupo de síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados, ITPN - CONICET, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires

Corresponding autor: dpardo@fi.uba.ar

Recibido: 20/11/2013; aceptado: 17/07/2013

Se estudiaron las características morfológicas del proceso de ensanchamiento de poros en películas de alúmina (Al_2O_3) nanoporosa. El montaje experimental involucra un set-up de bajo costo que utiliza aluminio comercial. El procedimiento comprende una serie de pretratamientos, un proceso de doble anodizado, y finaliza con la inmersión de la nanoestructura porosa inicialmente fabricada, en una solución acuosa de ácido sulfúrico durante diferentes intervalos de tiempo, que conduce a un ensanchamiento de poros. Se estudió la morfología de las muestras obtenidas por microscopía electrónica de barrido, y sus principales propiedades (tamaño, distribución de tamaño de poros, circularidad y porosidad) se evaluaron en función del tiempo de ensanchamiento. Los resultados obtenidos sugieren una dependencia de la morfología con el tiempo de exposición de las nanoestructuras fabricadas. Estos resultados abren la posibilidad de fabricar nanoporos con propiedades ajustables y de bajo costo.

Palabras clave: Alúmina anódica nanoporosa, ensanchamiento de poros, Al comercial, MEB.

We studied the morphological characteristics of the process of widening of pores in films of nanoporous alumina (Al_2O_3). The experimental setup involves a set-up that uses low cost commercial aluminum. The process comprises a series of pre-treatments, a double anodizing process, and ends with the immersion of the porous nanostructure (originally manufactured) in an aqueous solution of sulfuric acid, for different time intervals (pore widening). The morphology of the obtained samples was studied by scanning electron microscopy, and its main properties (size, pore size distribution, roundness and porosity) were evaluated as a function of the widening time. The results suggest a dependency of the exposure time with the morphology of the nanostructures fabricated. These results open the possibility of fabricating nanopores with adjustable properties and in an inexpensive way.

Keywords: porous anodic alumina, widening of pore, commercial aluminum, SEM.

I. INTRODUCCIÓN

La anodización de películas de alúmina con un arreglo ordenado de poros de tamaño nanométrico ha sido estudiada desde hace varios años. Estas nanoestructuras han despertado un gran interés científico y tecnológico debido a su alto grado de ordenamiento espacial y a su alta densidad de poros [1, 2]. Las principales aplicaciones están enfocadas a su uso como plantillas para la obtención de arreglos metálicos y/o semiconductores con potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos y electroópticos [1, 3]. También han sido ampliamente estudiadas para la fabricación de estructuras unidimensionales como nanohilos y nanotubos, entre otras. [1, 4]. En general, la alúmina porosa se fabrica por métodos de doble anodizado, debido a que un solo proceso resulta en una distribución espacial irregular de poros [3]. Para obtener estructuras porosas de alúmina anódica, se emplean como electrolito soluciones acuosas ácidas de baja concentración. Los más usados han sido los ácidos

sulfúrico, oxálico y fosfórico. El diámetro de poro obtenido oscila entre 10 y 300 nm (depende fuertemente de las condiciones de anodizado) [2].

Diferentes métodos han sido probados para lograr modificar el diámetro de poro [5]. Entre éstos, sobresalen los trabajos relacionados con la influencia de las condiciones de anodizado sobre el tamaño de poro [3]. Otro método, más aplicado y menos estudiado, ha sido el ensanchamiento de poros en electrolitos ácidos para temperaturas por encima a la temperatura ambiente [6].

No es común encontrar reportes respecto al estudio de las propiedades morfológicas de plantillas de alúmina nanoporosa en función del tiempo de ensanchamiento [6]. Los estudios se enfocan en la influencia del tiempo de exposición sobre el tamaño de poro y la distancia promedio entre primeros vecinos para muestras ensanchadas en ácido fosfórico y oxálico [7, 8]. Todos los trabajos reportados son el régimen auto ordenado hexagonal (obtenidos a partir

de Al de alta pureza) [9]. Pocos reportes hay sobre el ensanchamiento en ácido sulfúrico.

En este trabajo se estudia la influencia del tiempo de exposición de sustratos de alúmina anódica nanoporosa, obtenida con un arreglo experimental de bajo costo, que incluye el uso de aluminio comercial, sobre propiedades morfológicas tales como el diámetro promedio, distribución de tamaños de poro, porosidad y circularidad de los poros.

II. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se fabricó alúmina anódica porosa (AAO) por medio de un proceso de doble anodizado sobre aluminio comercial a través de un montaje experimental propio de bajo costo. Las muestras fueron cortadas con dimensiones de 2,5 x 2,5 cm de lado y 0,57 mm de espesor.

Antes del primer anodizado cada lámina de aluminio fue limpiada. Las muestras fueron desengrasadas en una solución de acetona. Luego, fueron tratadas térmicamente a 500 °C durante 3 h. Para limpiar químicamente las muestras se usó una solución de ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃) y ácido fluorhídrico (HF) en agua (H₂O), con calentamiento a 60 °C con agitación magnética durante 10 s.

El montaje experimental, que involucra los procesos de electropulido y anodizado, se compone de una celda electroquímica convencional con un ánodo (sustrato de Al sobre el cual se crece la película), un cátodo (una aleación de Pt/Ti), un electrolito y una fuente de voltaje comercial (en modo DC) marca Kepco. El electropulido fue desarrollado en una mezcla de ácido perclórico (HClO₄) y etanol (C₂H₅OH) a 20 V con agitación magnética durante 60 s, a 0 °C. El doble anodizado (el primero de una hora de duración y el segundo de dos) se desarrolló en una solución acuosa de H₂SO₄ al 11 % en volumen, con agitación magnética y una temperatura de trabajo de entre 0 y 15 °C. En ambos casos se utilizó un voltaje de 19V. El control de la temperatura se realizó por medio de un baño frío (hielo), en el cual estaba inmersa la celda electroquímica. Entre ambos anodizados se realizó un proceso de decapado usando una mezcla de ácido crómico (H₂CrO₄) y de ácido fosfórico (H₃PO₄) en agua. Las respectivas muestras fueron inmersas en la solución a 60 °C por 3 h con agitación magnética.

Para estudiar el efecto del ensanchamiento de los poros sobre la morfología, se prepararon 7 muestras con el proceso de doble anodizado y se procedió a realizar una inmersión selectiva de las mismas en una solución acuosa con la misma concentración del electrolito empleado. Los tiempos de exposición fueron de 0, 5, 11, 22, 45, 90 y 180 minutos a una temperatura de 30 °C y con agitación magnética constante y moderada.

La morfología de las películas obtenidas fue analizada con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para cada una de las muestras fabricadas.

Todas las imágenes fueron analizadas por medio del software ImageJ 1.46r de libre distribución [10].

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1a) se muestra la imagen correspondiente a la estructura obtenida durante el segundo proceso de anodizado (0 minutos), esta imagen corresponde a la alúmina nanoporosa característica del proceso electroquímico realizado [11]. Las figuras 1b), 1c) y 1d), ilustran la influencia del tiempo de ensanchamiento para 22, 45 y 90 minutos de inmersión. A primera vista se observa una variación en las propiedades morfológicas de las nanoestructuras fabricadas. Para la muestra correspondiente a un tiempo de exposición de 45 minutos se observa una destrucción del patrón inicialmente formado. Este fenómeno ha sido reportado previamente por Zaraska y colaboradores [7] sobre nanoestructuras obtenidas en aluminio de alta pureza, anodizado en ácido sulfúrico y con poros ensanchados en ácido fosfórico. Para verificar dicho ensanchamiento se obtuvo una imagen de la película nanoporosa vista en forma lateral (ver figura 2). Es importante resaltar, en de la figura 1, que para tiempos mayores a 45 minutos se recupera el arreglo nanoporoso fabricado. La explicación de este fenómeno se refiere a que durante la inmersión de la alúmina en el ácido, un proceso de disolución entra en escena, el cual aumenta el tamaño de los poros crecidos superficialmente, hasta alcanzar un valor crítico para posteriormente ser destruidos. Cuando esta alúmina superficial es completamente removida, aparece un patrón secundario que preserva la estructura.

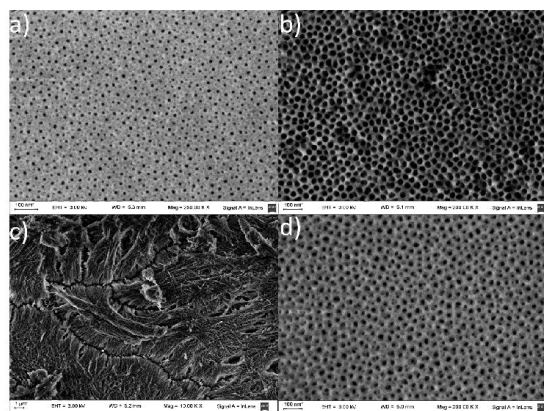


Figura 1. Micrografías MEB para: a) Segundo anodizado a 0 minutos de ensanchamiento y el ensanchamiento de poros durante b) 22 minutos, c) 45 minutos y d) 90 minutos.

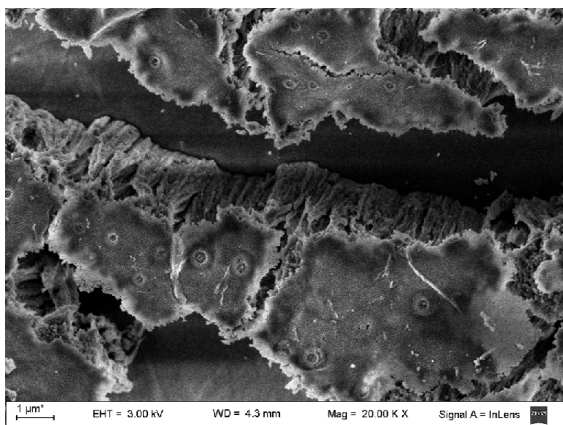


Figura 2. Micrografía MEB destrucción de la estructura nanoporosa durante 45 minutos del proceso de ensanchamiento de poros.

Para cuantificar el efecto real del ensanchamiento de poros sobre las propiedades morfológicas, se estimaron los valores del diámetro promedio (D_{prom}), la densidad de poros ($\rho \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$), el ancho de la distribución de tamaño de poro ($D_{min}-D_{max}$), la porosidad (P) y la circularidad (C_p). Estos parámetros se obtuvieron de las respectivas imágenes, empleando el software ImageJ, y son mostrados en la tabla 1.

TABLA 1. Parámetros morfológicos obtenidos del procesamiento con el software ImageJ de las micrografías MEB.

Parámetro	Tiempo (minutos)					
	0	5	11	22	90	180
$D_{prom}(\text{nm})$	12±3	12±6	12±5	25±6	20±7	20±6
$\rho \times 10^{10}(\text{cm}^{-2})$	8,02 ± 0,03	1,497 ± 0,008	2,32 ± 0,01	5,55 ± 0,02	5,09 ± 0,03	4,89 ± 0,02
ρ (%)	9	2	3	29	17	17
$D_{min}-D_{max}$ (nm)	6-19	5-65	5-57	5-58	5-35	5-38

De los resultados obtenidos se infiere que el proceso de disolución de la alúmina en el ácido (responsable del proceso de ensanchamiento de poros) es lento durante el inicio del proceso (tiempos menores a 11 minutos). La disminución de ρ sugiere una destrucción de poros durante este intervalo de tiempo, lo cual es corroborado por la disminución en la porosidad y la circularidad. El ancho de la distribución de tamaños de poro sugiere que algunos nanoporos aumentan su diámetro, pero el valor promedio permanece constante.

Durante los primeros minutos del ensanchamiento de poros se infiere un proceso aleatorio y complejo.

De las diferentes condiciones de fabricación, es interesante anotar que el valor óptimo para la obtención de estructuras nanoporosas con valores de alta densidad de poros y porosidad es el de 22 minutos. Para este tiempo, el valor del diámetro

promedio fue aproximadamente el doble del valor inicial. Para tiempos de 90 y 180 minutos se observa una concordancia entre los diferentes parámetros analizados. Lo anterior lleva a concluir que el proceso de ensanchamiento es un proceso cíclico, consistente en tres etapas: ensanchamiento, destrucción y aparición de una nueva capa de nanoporos.

Para evaluar la influencia del proceso de ensanchamiento sobre el orden del arreglo formado, se empleó la transformada rápida de Fourier (FFT). Los resultados son mostrados en la figura 3. Es de esperarse que para estructuras nanoporosas altamente ordenadas la FFT sea un conjunto de 6 puntos con forma hexagonal [12]. Para estructuras menos ordenadas se espera la formación de patrones con forma de anillo, y para aquellas aún más desordenadas, la presencia de patrones en forma de disco. Nuestros resultados sugieren que la optimización de las condiciones de ensanchamiento de poros ofrece la posibilidad de obtener estructuras nanoporosas con diámetros promedio, densidad de poros, circularidad, porosidad y ordenamiento ajustable.

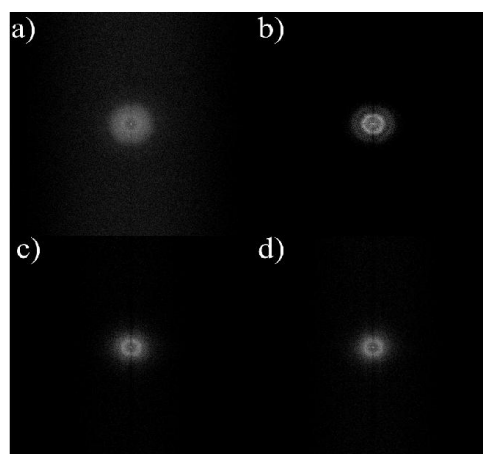


Figura 3 FFT de las imágenes obtenidas por MEB de: a) segundo anodizado y el ensanchamiento de poros durante b) 22 minutos, c) 90 minutos y d) 180 minutos.

III. CONCLUSIONES

Se estudiaron las características morfológicas de estructuras nanoporosas fabricadas en un montaje experimental de bajo costo (que incluye aluminio comercial). Se evaluó el efecto del ensanchamiento de poros al exponer las películas en ácido sulfúrico durante diferentes intervalos de tiempo.

Los resultados obtenidos sugieren una lenta velocidad de disolución de la alúmina durante los primeros minutos de ensanchamiento, deformando el patrón inicialmente crecido.

Nuestros resultados predicen la obtención de nanoestructuras óptimas, las cuales pueden ser empleadas como plantillas, al ensanchar las muestras durante 22 minutos; ya que sus características son alta

densidad de poros, porosidad, circularidad y la duplicación del tamaño promedio inicial de poro.

La continua disolución de alúmina en ácido sulfúrico produce una destrucción superficial de los nanoporos formados a 45 minutos de proceso de ensanchamiento. Posterior a esto, una nueva estructura porosa aparece en escena, correspondiente a subcapas nanoporosas que permanecen intactas al

ataque superficial. El proceso aparentemente es periódico con la posibilidad de ser reproducible en el tiempo.

IV. AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo manifiestan su agradecimiento al CONICET y ANPCyT (PICT 280-08) por el apoyo financiero.

V. REFERENCIAS

- 1- G. D. Sulka, M. Jaskula, J. Nanoscience and Nanotechnology, 6 (2006) 3803-3811
- 2- J. Choi, Tesis doctoral "Fabrication of Monodomain Porous Alumina using Nanoimprint Lithography and its Applications", Universidad Martin Luther Halle-Wittenberg, Alemania, 2004.
- 3- X. S. Zhang, "Preparation of Porous Alumina by anodization"
http://www3.ntu.edu.sg/eee/urop/Congress2003/Proceedings/abstract/NTU_EEE/XiaoSong%20Zhang.pdf.
- 4- C. L. Londoño-Calderón, V. Bilovol, C. Cosio-Castañeda, L.G. Pampillo, S.R. Micheli, K. Pirota, L. M. Socolovsky and R. Martínez-García. "Synthesis and Characterization of Iron Oxyhydroxide Nanowires". IEEE Transactions on Magnetics, vol. 49, No. 8, pp. 4502-4505. 2013.
- 5- D.H. Choi, P.S. Lee, W. Hwang, K.H. Lee, H.C. Park. Current Applied Physics 6S1 (2006) e125-e129.
- 6- Jianping Zhang, Jerrold E. Kielbasa, David L. Carroll. Materials Chemistry and Physics 122 (2010) 295-300.
- 7- Leszek Zaraska, Grzegorz D. Sulka, Marian Jaskula. J Solid State Electrochem (2011) 15:2427-2436.
- 8- Rahman et al. Nanoscale Research Letters 2012,7:474
- 9- Min Tang, Jianping He, Jianhua Zhou, Ping He Materials Letters 60 (2006) 2098-2100.
- 10- Schneider, C.A., Rasband, W. S, Eliceiri, K. W. "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis". Nature Methods 9, 671-675, 2012.
- 11- L.A. Meier, A.E. Alvarez, D.R. Salinas, M.C. del Barrio Materials Letters 70 (2012) 119-121.
- 12- Sulka, G. D. (2008) (ed A. Eftekhari), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527621507.ch1 Print ISBN: 9783527318766