

ESTUDIO OPTOFLUÍDICO DEL ENSANCHAMIENTO DE POROS EN MEMBRANAS DE ALÚMINA NANOPOROSA

OPTOFLUIDIC STUDY OF THE PORE WIDENING IN NANOPOROUS ALUMINA MEMBRANES

E. Elizalde(1), M.M. Rahman(2), R. Urteaga(3), C.A. Berli(4), R.R. Koropecski(5)

(1) (3) (5) Instituto de Física del Litoral - IFIS Litoral – CONICET-UNL

(2) Departament d'Enginyeria Electrònica, Elèctrica i Automàtica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España

(3) (5) Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral

(4) Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, CONICET-UNL

Recibido:01/11/2013; aceptado: 03/09/2014

En este trabajo se utiliza una técnica optofluídica para estudiar el ensanchamiento químico de los poros de membranas de alúmina nanoporosa. La técnica optofluídica consiste en medir la evolución de la reflectancia de luz láser producida por la membrana durante la imbibición capilar de la misma con un líquido de propiedades conocidas. El cambio en la proporción aire-líquido a medida que la membrana se llena modifica el índice de refracción efectivo de la membrana produciendo sucesivamente interferencias constructivas y destructivas. La señal obtenida puede relacionarse con el volumen de líquido que penetró en la membrana utilizando una teoría de medio efectivo. Realizando las medidas de llenado capilar en ambas direcciones de la membrana es posible caracterizar la morfología del poro. Los resultados obtenidos indican que los poros de las membranas utilizadas son inicialmente cónicos y que el ensanchamiento por ataque químico con soluciones diluidas de H_3PO_4 es uniforme a lo largo de los mismos y proporcional al tiempo de ataque. Los resultados obtenidos son consistentes con los que produce la caracterización de las membranas por técnicas estándar de elipsometría y demuestran que esta nueva técnica optofluídica constituye una forma simple y rápida de caracterizar membranas nanoporosas. La porosidad de las membranas obtenida con esta técnica difiere de la encontrada a partir del análisis de imágenes de las muestras. Se sugiere que parte del líquido que ingresa en la membrana ocupa una sub-porosidad formada por defectos en la matriz de alúmina.

Palabras clave: optofluídica, interferometría, capilar, nanoporos.

In this paper we use an optofluidic technic for study the chemical pore widening process of nanoporous alumina membranes. This technic consists in measure the time evolution of the membrane reflectance during capillary imbibition of a liquid with known properties. The change in the proportion air-liquid inside the membrane, modify the effective refractive index producing successively constructive and destructive interferences. Using an effective medium theory, the obtained signal can be related with the liquid volume inside the membrane. Additionally, this information can be processed to characterize the morphology of the pores. The obtained results indicate that, initially, the pores are conical and the chemical etching with diluted H_3PO_4 solutions is produced in an axially uniform way at constant rate. These results are consistent with those obtained with standard ellipsometry technics and show that this novel optofluidic technic is simple, fast and suitable for characterization of nanoporous membranes. However, the porosity value obtained differs with those obtained from SEM images analysis. This result suggests that a portion of the liquid used enters to a sub-nano porosity formed by defects in the alumina matrix.

Keywords: optofluidic, interferometry, capillary, nanopores.

I. INTRODUCCIÓN

La integración de técnicas ópticas y fluídicas es un campo de investigación en crecimiento [1]. A su vez, el avance en las técnicas de fabricación ha permitido obtener nanoestructuras de formas cada vez más complejas y con mayores funcionalidades. La combinación de estos elementos permite el desarrollo de dispositivos con potenciales aplicaciones en distintos campos [2,3].

En este contexto, un paso crucial para la manipulación de las membranas es el ataque químico a fin de ensanchar el radio de los poros y controlar esta variable de forma independiente. Rahman et al. [4] estudiaron la influencia del voltaje de fabricación en la porosidad obtenida luego del ensanchamiento llegando a

la conclusión que las membranas producidas a menor voltaje sufren un mayor incremento de la porosidad y con ello una mayor reducción del índice de refracción. Esto es de interés para el desarrollo de reflectores de bragg y otros elementos ópticos.

Estos autores estudiaron las membranas mediante una técnica elipsométrica. En trabajos recientes se ha desarrollado una técnica optofluídica para estudiar membranas de silicio nanoporoso [5] y membranas nanoporosas de alúmina [6]. En este trabajo proponemos el estudio del proceso de ensanchamiento utilizando esta técnica optofluídica que provee información no sólo de la porosidad de las membranas sino que también permite el monitoreo de la geometría de los poros individuales.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparación de muestras

Se fabricó una membrana de alúmina nanoporosa mediante el proceso de anodizado en dos etapas descrito en la bibliografía [2,3]. La secuencia de pasos utilizados se ilustra en la Figura 1 e incluyen:

1. Partiendo de aluminio de pureza 99.999% y 500 micrones de espesor se realiza un electropulido para minimizar la rugosidad superficial.
2. Anodizado a 40V durante 20 horas, en solución de $H_2C_2O_4$ 0.3M. Obtención de alúmina nanoporosa desordenada.
3. Remoción de la alúmina porosa con ataque químico en solución de H_3PO_4 0.4M con H_2CrO_4 0.2 M, por 30 minutos. Obtención de pre-patrón ordenado en la superficie.
4. Se repite paso 2 durante 20 horas para obtener poros ordenados.
5. Remoción del sustrato de aluminio por ataque químico selectivo con solución saturada de cloruro de cobre en ácido clorhídrico.
6. Apertura de poros o remoción de la capa barrera por ataque químico con ácido fosfórico al 5% monitoreado por corriente.

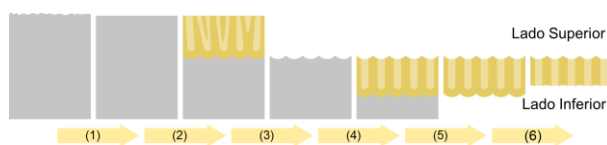


Figura 1. Pasos del proceso de fabricación de la membrana de alúmina nanoporosa. 1) Electropulido 2) Primer anodizado 3) Remoción alúmina 4) Segundo anodizado 5) Remoción aluminio 6) Apertura de poros.

Se ha observado experimentalmente [6] que en membranas obtenidas de esta manera, el llenado capilar se completa en distintos tiempos dependiendo desde qué lado ingresa el líquido. Esta asimetría es asociada a una ligera conicidad de los poros. En este trabajo llamaremos lado superior al lado de la membrana desde donde se realizó el anodizado y lado inferior al lado de la capa barrera removida (Fig. 1). Experimentalmente se encuentra que los poros son ligeramente más grandes en el lado superior de la membrana.

La membrana se caracterizó mediante microscopía óptica. Observando un perfil de la muestra, se determinó el espesor de la membrana en $L=74\mu m$. A partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido (Fig. 2) se obtiene que para estas condiciones de fabricación la distancia interporo es $d_i \approx 100nm$, lo cual está de acuerdo con la bibliografía [8,9].

Proceso de ensanchamiento de poros

El proceso de ensanchamiento de poros consiste en la disolución química de la alúmina. El método usual

consiste en sumergir la membrana en una solución de H_3PO_4 al 5% a una temperatura de $35^\circ C$ durante un tiempo determinado que depende del grado de ensanchamiento deseado. En este trabajo el tratamiento fue dispensado en intervalos de aproximadamente 1 minuto realizando mediciones de la dinámica de llenado en cada caso a fin de poder monitorear el proceso. Se tomaron además, imágenes SEM en diferentes etapas del proceso (Fig. 2).

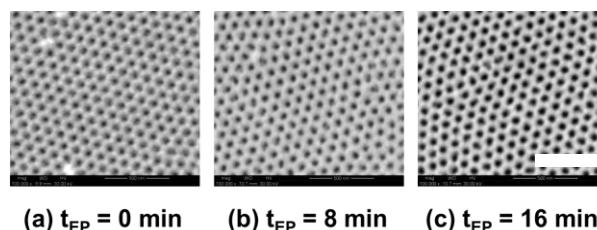


Figura 2. (Izquierda) Imágenes SEM tomadas a diferentes tiempos del proceso de ensanchamiento: (a) sin tratamiento, (b) 8 minutos de tratamiento y (c) 16 minutos de tratamiento. El tamaño de la escala en la imagen es de 500 nm.

III. FUNDAMENTOS

Modelo óptico

La técnica optofluídica utilizada en este trabajo consiste en medir la reflectancia de la membrana en función del tiempo a medida que penetra un líquido en la estructura nanoporosa por simple acción capilar.

Como la longitud de onda del láser utilizado ($\lambda = 980nm$) es mucho mayor que los diámetros de los poros, puede considerarse a la membrana como una capa uniforme cuyas propiedades pueden calcularse a través de una teoría de medio efectivo. En esta aproximación, un cambio diferencial en el espesor óptico de_0 de la capa porosa debido a un avance diferencial dx del frente de líquido puede calcularse a partir de los índices de refracción de la alúmina $n_{Al_2O_3}$, el líquido n_{liq} y el aire n_{aire} según [6]:

$$de_0 = (n_{liq} - n_{aire}) p(x) dx \quad (1)$$

donde $p(x)$ es la porosidad de la capa de la membrana donde se encuentra el frente de líquido.

A medida que la membrana se llena, se producen oscilaciones en la intensidad del haz reflejado producto de la interferencia constructiva o destructiva del haz reflejado en la interface aire-membrana con el haz reflejado en la interface membrana-líquido (Fig. 3).

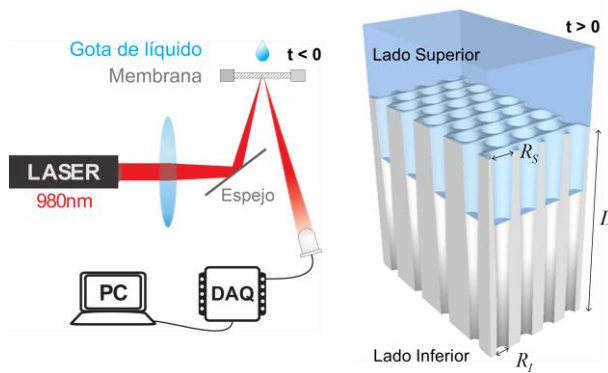


Figura 3. (Izquierda) Esquema del dispositivo optofluídico. (Derecha) Esquema del llenado de la membrana nanoporosa. La imagen no representa la verdadera relación de aspecto de los poros.

De esta forma la señal alcanza un extremo cada vez que se produce un cambio en el espesor óptico igual a $\Delta e_0 = \lambda / 4$.

Un esquema del dispositivo utilizado se muestra en la Fig. 3. Una gota de alcohol isopropílico es depositada sobre un lado de la membrana mientras un haz de luz láser de 980 nm es enfocado sobre el lado posterior de la misma con un ángulo de incidencia pequeño. La intensidad del haz reflejado se mide con un fotodetector de respuesta lineal y los datos son registrados a 1 Mhz con un DAQ de 16 bits y una PC. El experimento se llevó a cabo a temperatura ambiente (20°C). La membrana se deja secar para repetir el procedimiento midiendo el llenado desde ambos lados de la membrana.

En la Fig. 4 se muestran las mediciones de llenado capilar luego de 1 minuto de tratamiento de ensanchamiento de poros. En la misma se observa la respuesta temporal de la reflectancia durante el llenado capilar desde el lado superior de la membrana (curva roja) y desde el lado inferior (curva azul).

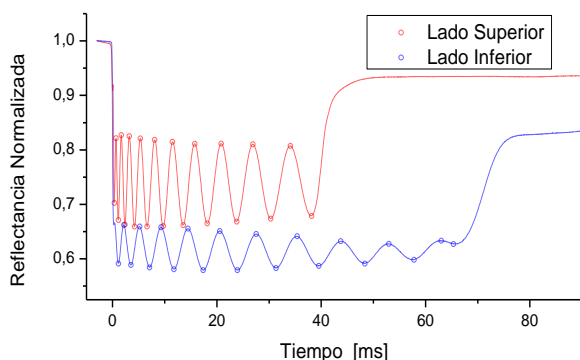


Figura 4. Medición optofluídica típica para una muestra de alumina nanoporosa (en este caso con 1 minuto de tratamiento de ensanchamiento de poros). El tiempo de llenado se determina a partir del incremento abrupto en la señal, en este caso $t_s=41ms$ y $t_l=72ms$. Por otro lado se determina el número de extremos (señalados con círculos), para este caso $N=23$ en ambas curvas.

Integrando la Ec. 1 y considerando que el cambio total de espesor óptico es $\Delta e_{0TOTAL} = N\Delta e_0 = N\lambda / 4$ donde N el número total de extremos, podemos obtener una relación para la porosidad P de la membrana con el espesor de la membrana L y el número de extremos medidos:

$$P = \frac{\lambda}{4(n_{liq} - n_{aire})} \frac{N}{L} \quad (2)$$

La reflexión en la interfaz aire-líquido (interfaz que se mueve con el avance del llenado) no contribuye a la intensidad total debido a que el frente de líquido no es perfectamente abrupto a causa de la pequeña dispersión de velocidades de llenado en los diferentes poros de la membrana. Cuando el llenado se completa la reflectancia crece debido a que el frente de líquido se ajusta a la superficie de la membrana generando un cambio abrupto del índice de refracción en esa región. Esto a su vez produce un aumento de intensidad de luz reflejada al completarse el llenado y permite determinar el tiempo de llenado de los capilares (Fig. 4).

Modelo Fluidodinámico

El modelo fluidodinámico asumido en este trabajo es el del llenado capilar de poros cónicos [6]. El poro está caracterizado por los radios superior R_s e inferior R_l . Podemos obtener una relación entre estos radios y los tiempos de llenado en ambas direcciones t_s y t_l según:

$$R_s = \frac{2\mu}{\gamma \cos \theta} L^2 \left[(1-H^{-1})^2 \frac{1}{6} - (1-H^{-1}) \frac{2}{3} + 1 \right] \frac{1}{t_s} \quad (3)$$

$$R_l = \frac{2\mu}{\gamma \cos \theta} L^2 \left[(H-1)^2 \frac{1}{6} + (H-1) \frac{2}{3} + 1 \right] \frac{1}{t_l} \quad (4)$$

donde $H = R_l / R_s$, μ es la viscosidad del líquido, γ es la tensión superficial del líquido y θ es el ángulo de contacto.

A partir del cociente de las ecuaciones 3 y 4 puede estimarse la siguiente relación [6]:

$$H = \frac{R_s}{R_l} \cong \left(\frac{t_l}{t_s} \right)^{\frac{3}{7}} \quad (5)$$

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

Para los sucesivos tiempos de tratamiento se obtienen pares de curvas similares a las de la Fig. 4, a partir de los resultados obtenidos de esta manera construimos las Fig. 5 y 6.

En la Fig. 5 se presenta la evolución de los tiempos de llenado en función del tiempo de tratamiento de ensanchamiento de poros. Se destaca que el llenado efectivamente es asimétrico y como $t_s < t_l$ entonces $R_s > R_l$ (Ec. 5). Además, observamos que los tiempos

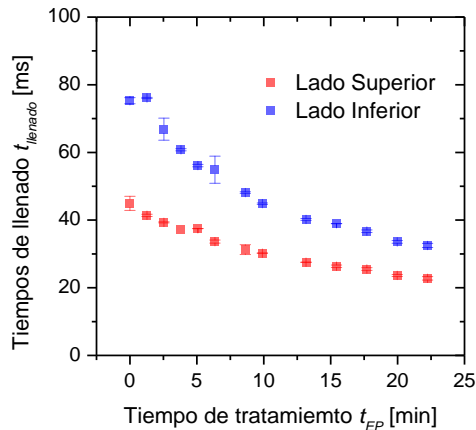


Figura 5. Evolución de los tiempos de llenado con el tiempo de tratamiento. Las barras de error se obtienen como desviación estándar de mediciones realizadas en distintos lugares de la muestra.

disminuyen a medida que evoluciona el tratamiento lo cual se corresponde con el incremento de los radios (Ec. 3 y 4).

En la Fig. 6 observamos la evolución del número de extremos en función del tiempo de tratamiento. En este caso puede observarse que ambas direcciones de llenado arrojan el mismo número de extremos lo cual se entiende a partir de que son proporcionales al volumen total de los poros (proporcional a la porosidad).

A su vez, N aumenta con el tratamiento, siendo esto consistente con la idea de que la porosidad crece a medida que los poros se ensanchan (Ec. 2).

Mediante el modelo fluidodinámico y los tiempos de llenado de la Fig. 5 se determinaron los radios de poro en ambas caras de la membrana (Ec. 3 y 4) los cuales son presentados en la Fig. 7.

Se observa la misma pendiente para ambos radios. Esto indica que la velocidad de ataque químico es uniforme a lo largo del poro y además es constante durante todo el tratamiento. El ajuste lineal permite estimar la velocidad de disolución de la pared en 1,05 nm/min. Este valor es consistente con otros informados en la literatura [10,11].

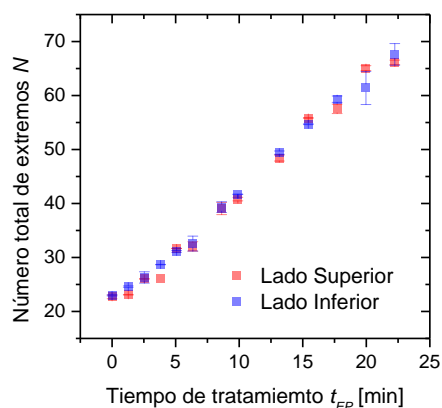


Figura 6. Evolución del número total de extremos observados en función del tiempo de tratamiento.

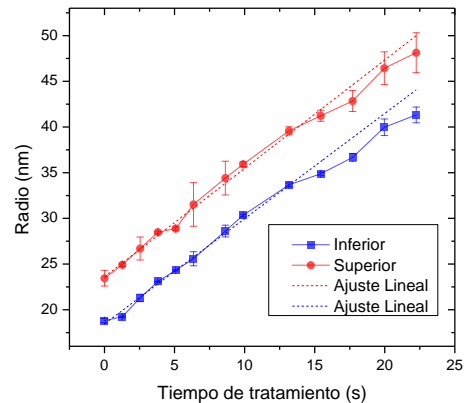


Figura 7. Evolución de los radios de poro en función del tiempo de tratamiento. El ajuste lineal arroja una velocidad de disolución de pared 1,05 nm/min en ambas curvas.

A partir de consideraciones geométricas y teniendo en cuenta el arreglo hexagonal de los poros, se puede calcular la porosidad derivada de los radios obtenidos en la Fig. 7 y que denotaremos como P_{fluid} .

$$P_{fluid} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{R_s^2 + R_l^2 + R_s R_l}{d_i^2}$$

Por otro lado, se puede estimar la porosidad de la muestra a partir de los valores de número de extremos (Fig. 6) y la Ec. 2. La porosidad obtenida de esta manera la denotaremos como P_{opt} .

En la Figura 8 se contrastan las porosidades obtenidas a partir del modelo óptico (P_{opt}) y las obtenidas a partir del modelo fluidodinámico (P_{fluid}).

Si bien las porosidades encontradas son coincidentes dentro del error experimental para tiempos de ataque pequeños, las diferencias aumentan a medida que el ensanchamiento de los poros se hace más pronunciado.

La porosidad inicial de la muestra es del orden del 17-20%. Este hecho presenta una discrepancia importante respecto de otros trabajos reportados para condiciones similares donde tradicionalmente se reportan valores del 8 al 10% [9]. Usualmente estos valores se obtienen a partir de imágenes de SEM de las muestras.

Por otro lado, es conocido que las paredes del poro no están conformadas por alúmina pura y ordenada. Galca et al [10] y Rahman et al [4] encontraron que es necesario considerar un índice de refracción menor para la alúmina a fin de que sus modelos ópticos se ajusten a los datos elipsométricos. Para ello consideraron una sub-nano porosidad en la matriz de alúmina. De esta forma obtuvieron una porosidad aparente de la membrana mayor al 10%.

En el trabajo realizado por [10], se demostró que el agua y las soluciones de fosfórico no penetran en esta sub-nano porosidad y es probable entonces que esta porosidad extra deba entenderse como dislocaciones, defectos y vacancias.

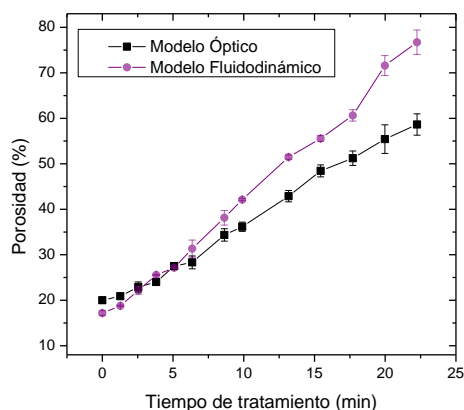


Figura 8. Porosidad determinada a partir de las mediciones optofluídicas en función del tiempo de tratamiento. En negro(■) se muestra la porosidad calculada a partir del número de extremos de la Fig. 6. En púrpura (●) se muestra la porosidad calculada a partir de los tiempos de llenado de la Fig. 5.

En nuestro modelo óptico, el cambio de espesor óptico (número de oscilaciones) no depende del índice de refracción de la alúmina. Por lo tanto si observamos más oscilaciones debe interpretarse como un mayor volumen de líquido que penetró en la membrana. Hay que destacar que el valor de la porosidad derivada del modelo óptico P_{opt} , depende sólo del valor del espesor de la membrana L y que, a su vez, el número de extremos N es un valor que experimentalmente se obtiene de forma robusta y repetitiva. Esto sugiere la posibilidad de que el líquido que utilizamos (alcohol isopropílico) penetre efectivamente en la sub-nano porosidad de las membranas [10].

Por otro lado, desde el punto de vista fluidodinámico, asumir una geometría de poro cónica es la aproximación más simple que describe correctamente la asimetría en el llenado, pero evidentemente pueden existir diferencias respecto de la geometría real de los poros. A pesar de que la forma real del poro no sea exactamente un cono, a medida que progresa el tratamiento de ensanchamiento el radio tiende a ser más uniforme, en el sentido que los radios se hacen más parecidos. Es decir, a medida que avanza el ataque, se obtiene un poro cada vez más cilíndrico. Es esperable entonces que el modelo fluidodinámico sea más satisfactorio para mayores tiempos de tratamiento.

Sin embargo, la obtención de la porosidad utilizando este modelo involucra el uso de la viscosidad y tensión superficial del líquido, así como también el ancho de la membrana, la geometría del poro y el arreglo superficial de poros en la membrana (arreglo hexagonal y distancia entre poros). De esta manera, la estimación de la porosidad utilizando este modelo presenta una mayor incerteza.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo demostramos que es posible monitorear el proceso de ensanchamiento de poros de mediante la técnica de interferometría optofluídica.

Esta técnica de caracterización tiene el potencial de ser rápida, sencilla y de bajo costo frente a otras técnicas estándar como la microscopía electrónica o la elipsometría.

Hemos obtenido, a partir del modelo de llenado capilar de conos, la evolución de los radios de poros en función del tiempo de tratamiento. La tasa de disolución encontrada es uniforme a lo largo de todo el poro y no depende del tamaño de los mismos.

La estimación de la porosidad a partir del número de extremos se muestra como una técnica más robusta que la determinación a través del tiempo de llenado, sin embargo, los valores encontrados discrepan notoriamente con los hallados extensamente en la bibliografía que en general, son obtenidos a partir del análisis de la fracción vacía observada en fotografías de SEM.

Creemos que existe la posibilidad de que el alcohol isopropílico esté penetrando en la sub-nano porosidad de la matriz de alúmina que no puede observarse por métodos convencionales de imágenes y que ha sido determinada por métodos elipsométricos.

VI. REFERENCIAS

- 1 - Psaltis, D.; Quake, S. R.; Yang, C. Nature 2006, 442, 381–386
- 2 - Diggle J.W. Downie T.C., Goulding C.W. Chem Rev **69**(3), 365–405 (2002).
- 3 - Jani A.M.M., Losic D, Voelcker NH, Progress in Materials Science 58 636–704 (2013).
- 4 - Rahman M M, Garcia-Caurel E., Santos A., Marsal J.L, Pallarès J. y Ferré-Borrull J. Nanoscale Research Letters 7:474 (2012).
- 5 - Acquaroli, L. N., Urteaga, R., Berli, C. L. A., Koropecski, R. R. Langmuir, **27**, 2067–2072. N (2011).
- 6 - Urteaga R, Acquaroli LN, Koropecski RR, Santos A, Alba M, Pallares J, Marsal LF, Berli CLA Langmuir 29, 2784-2789 (2013).
- 8 - Hee Han, Sang-Joon Park, Jong Shik Jang, Hyun Ryu, Kyung Joong Kim, Sunggi Baik, and Woo Lee ACS Applied Materials & Interfaces 2013 5 (8), 3441-3448
- 9 - Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gosele, U. Nano Lett. 2002, 2, 677–680.
- 10 - Gâlcă, C. Kooij, E.S, Wormeester H., Salm C. , Leca V. et al. J. Appl. Phys. 94, 4296 (2003).
- 11 - Han, C. Y.; Willing, G. A.; Xiao, Z.; Wang, H. H. Langmuir 2007, 23, 1564–1568.