

AUTOENSAMBLADO DE NANOESTRUCTURAS EN SUBSTRATOS DE ALUMINIO ANODIZADO

F.A. D'Ascenzo,* V.J. Toranzos, and G.P. Ortiz

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas,
Naturales y Agrimensura,

Universidad Nacional del Nordeste - Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica,
CONICET-UNNE, Corrientes, Argentina.

fiodascenzo@yahoo.com.ar

Recibido 10/12/2011; aprobado 14/06/2012

Analizamos el ordenamiento de poros en substratos de Alúmina Porosa Nanoestructurada (APN). Modelamos e implementamos un arreglo experimental con un sistema de adquisición computarizado que permite monitorear la corriente y la temperatura durante todo el proceso de anodizado. Estudiamos el auto-ordenamiento de los poros en las muestras de APN analizando las imágenes correspondientes a las observaciones microscópicas por barrido electrónico (SEM). Corroboramos la formación de las estructuras nanométricas auto-ordenadas de la APN. La determinación de la tasa de regularidad y la triangulación de Delaunay nos permitieron establecer un análisis sistemático del ordenamiento. Nuestros resultados muestran que para tiempos mucho menores a los reportados es posible obtener una regularidad de grado y estabilidad tal que resulten presumiblemente suficientes para el diseño de dispositivos plasmónicos.

Palabras claves: Alúmina Anodizada, Nanoestructuras, Máscaras, Auto-ordenamiento

We analyze the arrangement of pores in Porous Alumina Nanostructured (PAN) substrates. We model and implement an experimental setup with a computerized acquisition system that allows monitoring the flow and temperature throughout the anodizing process. We study the self-ordering of the pores in the PAN samples by analyzing the images corresponding to the scanning electron microscopic observations (SEM). We verify the formation of self-ordered nano-structures of the PAN. The determination of the rate of regularity and Delaunay triangulation allowed us establish a systematic analysis of the system. Our results show that for times much lower than those often reported it is possible to get a regularity of degree and stability so that it is presumably sufficient to design plasmonic devices.

Key words: Anodic-alumina, Nano-structures, Masks, Self-ordering

I. INTRODUCCIÓN

La litografía natural es un procedimiento de baja resolución y regularidad, pero muy atractivo para la nano-fabricación debido a su relativa simplicidad y bajo costo. Las técnicas litográficas requieren el empleo de máscaras. Una opción entre las distintas implementaciones posibles,^{1,2} es la producción electroquímica de máscaras mediante el autoensamblado de poros en la formación de Alúmina Porosa Nanoestructurada (APN). La misma consiste en un arreglo de celdas hexagonales auto-ordenadas con poros cilíndricos de tamaños variables y diámetros que dependen de las condiciones de anodización³. Debido al autoensamblado de poros en la escala nanométrica, estas máscaras se pueden emplear para producir dispositivos plasmónicos consistentes en réplicas laminares de nanoestructuras tipo panal de abejas hechas con metales nobles.⁴ El diseño de las propiedades ópticas de estos objetos dependerán de dicha nanoestructura^{5,6} y entonces de la capacidad del control de los parámetros geométricos de las máscaras empleadas para construirlos. Es decir, período, tipo de red, geometría del poro y fracción de llenado. Por este motivo, entender el auto-ordenamiento de poros y controlar dichos parámetros se convierten en condiciones necesarias para diseñar dispositivos fotónicos inteligentes mediante esta técnica.

En la literatura es posible encontrar una amplia cantidad de trabajos en los que se reportan cómo las condiciones de anodizado influyen sobre las dimensiones de los poros y la regularidad de su estructura auto-ordenada.⁷ Sin embargo, una cuestión abierta es la dependencia con el tiempo en el ordenamiento de los poros. En condiciones usuales es aceptado^{4,7} que la regularidad del auto-ordenamiento mejora con el incremento del tiempo de anodizado, aunque no son claramente explicadas situaciones en que sucede lo contrario.⁸ Nosotros planteamos determinar dentro del conjunto de las condiciones de anodizado cuales son aquellas en que la estructura periódica de poros tiene mayor regularidad y resulta más estable. Para eso hemos preparado muestras de APN, analizamos las imágenes SEM de sus superficies y determinamos la regularidad en la nanoestructura de las mismas.

Organizamos este trabajo describiendo en la sección II la técnica de anodizado utilizada para la obtención de APN. Mencionamos el pretratamiento de las muestras, el montaje del sistema para el control de temperatura y las condiciones de anodizado establecidas. En la sección III presentamos el análisis de la regularidad del auto-ordenamiento de poros. Utilizamos la tasa de regularidad y la triangulación de Delaunay. Para entender la relación entre la tasa de regularidad y el ordenamiento empleamos un modelo unidimensional. En la sección IV presentamos los resultados obtenidos y dedicamos la sección V a las conclusiones de nuestro trabajo.

*Autor a quién debe dirigirse la correspondencia

II. EXPERIMENTAL

Mostramos en la Fig.1 un esquema del dispositivo experimental con el que producimos las muestras de APN. Hemos diseñado una celda con *camisa* para la recirculación de agua que hace posible el control de la temperatura del electrolito. El cuerpo principal de la celda es de acrílico, material que permite una observación directa del proceso y tiene la propiedad de ser inerte frente a distintos ácidos. El proceso de anodizado se

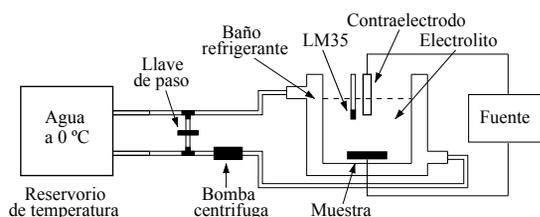


Figura 1. Esquema de la celda de anodizado. Una fuente de tensión constante alimenta a la celda de anodizado que posee una camisa para mantener un baño refrigerante. El reservorio de temperatura es un recipiente aislado térmicamente que contiene hielo + agua. La circulación del agua se controla con una bomba centrífuga y una llave de paso. El termómetro LM35 registra la temperatura del electrolito.

lleva a cabo con una fuente de tensión constante, calibrada y diseñada especialmente para este propósito, en coordinación con una PC que permite monitorear la temperatura y la corriente que circula por la celda durante todo el proceso.

A. Pretratamiento de las láminas de Aluminio

Los ensayos se realizan en láminas de Aluminio del tipo industrial de 1.8 x 2.2 cm. y un espesor de aproximadamente 0.1 mm. Para que el anodizado sea efectivo sobre la mayor superficie posible y se puedan determinar dominios grandes de APN auto-ordenada, se le aplica a dicha lámina un pretratamiento de limpieza consistente en: La inmersión en volumen aproximado de 30 ml de solución de NaOH al 10 % durante 1 min a temperatura ambiente; el enjuague con agua destilada y el neutralizado del exceso de pH básico sumergiendo en aproximadamente 30 ml de solución de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1), durante 30 seg. a temperatura ambiente. Finalmente, se retira de dicha solución y se enjuaga con agua destilada.

B. Modelado y montaje del sistema de refrigeración

Para controlar la temperatura del electrolito durante el anodizado realizamos el modelado y posterior montaje de un sistema de refrigeración. Planteamos un modelo en el que consideramos resistencias térmicas de los distintos medios materiales, capacidades caloríficas y el calor de fusión del hielo. Empleamos la ley de Fick y la conservación del flujo de energía para plantear una ec. diferencial sobre la variación de la temperatura con el tiempo. Su solución nos permitió simular

la temperatura del baño y del electrolito una vez iniciado el proceso de anodizado. Así, como también, dimensionar el reservorio de temperatura. Armamos un sistema como el que se muestra en la Fig.1 donde el agua que ingresa a la camisa de la celda y recircula a través de la misma, refrigerando al electrolito, proviene de un recipiente aislado con poliestireno expandido dentro del cual el agua se mantiene a una temperatura de 0 °C (reservorio de temperatura). El flujo de agua se regula mediante una bomba centrífuga. La fracción de flujo que retorna de la celda y vuelve a ingresar a la misma, pasando o no por el reservorio, se controla mediante una llave de paso. La fracción de paso se modifica manualmente teniendo en cuenta el monitoreo de la temperatura registrada dentro del electrolito mediante un termómetro LM35 conectado via un adquisidor de datos a la PC.

C. Anodizado

El proceso de anodizado se lleva a cabo en tres etapas, manteniéndose constantes la concentración del electrolito a 0.3 M de ác. oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y la tensión a 40 V, condición de referencia tomada de la literatura.⁹ Los tiempos de duración de la primer y tercer etapa de anodizado se fijan en 10 y 3 min. respectivamente. Mientras que el correspondiente a la segunda etapa es variable, así como la temperatura de trabajo. Luego de la primer y segunda etapa de anodizado se remueve la película de Alúmina sumergiendo la lámina en una solución que contiene 3.5 % en vol. de H_3PO_4 y 45 g/l de CrO_3 (1:1) durante 5 min a una temperatura de aproximadamente 70 °C.

Para analizar la influencia del tiempo de anodizado en el ordenamiento de la APN se realizan ensayos a temperatura ambiente variando los tiempos durante la segunda etapa en 30, 60, 90, 120 y 180 min. Se exploró la influencia de la temperatura realizando también la etapa de 120 min. a 5 °C. En la Fig.2 se muestran las imágenes correspondientes a las observacio-

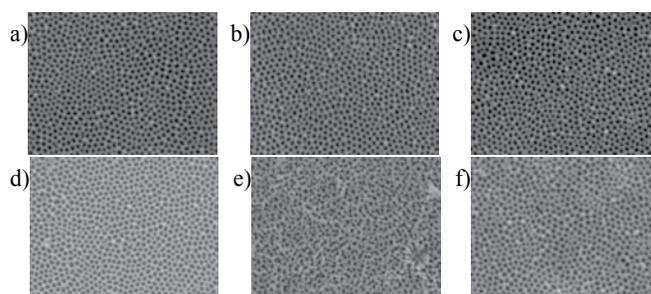


Figura 2. Imágenes SEM de películas de Alúmina anodizada sobre láminas de Al en 0.3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 40 V y 25 °C, en tres etapas, con distintos tiempos correspondientes a la segunda etapa: 30 (a), 60 (b), 90 (c), 120 (d) y 180 (e) min. Iguales condiciones pero a 120 min en la segunda etapa y a 5 °C (f). El óxido de Aluminio formado es removido luego de la primer y segunda etapa de anodizado.

nes por microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas de las muestras hechas bajo las condiciones mencionadas.

III. ANÁLISIS DE LA REGULARIDAD

Implementamos dos métodos de análisis cuantitativo para caracterizar el grado de ordenamiento de las nanoestructuras auto-ordenadas; a) Tasa de Regularidad (H) es el cociente entre la intensidad máxima del módulo de la Transformada de Fourier, correspondiente a un pico (H_p), y el ancho de dicho pico a la mitad del mismo ($W_{1/2}$), i.e. $H=H_p/W_{1/2}$ ⁷; b) Triangulaciones de Delaunay (D). Implementamos un código numérico para analizar las imágenes SEM con el que calculamos la proporción de sitios defectuosos. Cada poro que no está rodeado en forma coordinada por otros seis poros es considerado como un sitio de defecto.⁷

A. Tasa de Regularidad en un modelo unidimensional

Para interpretar la definición de H y su relación con algún parámetro de orden, consideramos primero estructuras más simples de analizar en 1D, pero que representan el mismo problema en cuanto a regularidad del caso 2D que nos interesa para nuestro trabajo. Se muestran en la Fig.3 dos casos extremos, uno de ordenamiento total con parámetro de orden 1

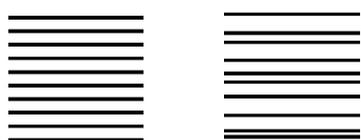


Figura 3. Configuraciones extremas para ilustrar la estructura totalmente ordenada (orden=1) en el panel izquierdo y muy desordenada (orden=0) en el panel derecho. La cantidad de tiras es la misma en ambos casos. Para orden 1 las tiras ocupan las posiciones regulares en un arreglo de período L .

y otro muy desordenado con orden 0. Para simular el desorden se considera que cada tira negra tiene una posición aleatoria con distribución uniforme pero evitando que se traslapen entre sí. El parámetro de orden representa en estos casos cuanto se puede apartar cada tira negra de su posición regular. Cuando el orden es 0 la tira puede desplazarse hasta una cantidad igual a la distancia máxima disponible mientras que no se traslapa con la vecina inmediata. Para valores intermedios del orden entre 0 y 1, el complemento a 1 del orden determina una proporción de la distancia máxima en la que se desplaza una tira al azar. Así, cuando el orden es 1 la tira no se desplaza. La Fig.4 muestra los módulos de las Transformadas de Fourier para las estructuras de la Fig.3. Se observa en general que la disminución del parámetro de orden es acompañada de la desaparición de la estructura de *interferencia* asociada con la regularidad del sistema analizado. El término de interferencia lo tomamos en analogía con el resultado mostrado en la Fig.4 del conocido problema de difracción de luz por aberturas de rendijas múltiples, en el cual la intensidad de luz recolectada sobre un pantalla suficientemente alejada es proporcional al cuadrado del módulo de la Transformada de Fourier de la abertura.¹⁰ En estos casos, asociado al ordenamiento de la es-

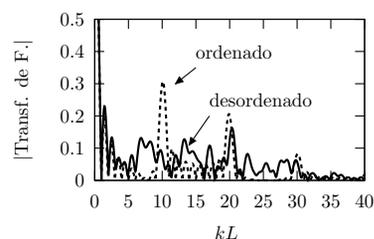


Figura 4. Módulo de la Transformada de Fourier en función de la frecuencia espacial kL normalizada con L , el período del caso totalmente ordenado, para las estructuras mostradas en la Fig.3.

tructura interna del sistema, las tiras en nuestro caso, se tienen frecuencias espaciales bien definidas asociadas con las posiciones regulares de las mismas. El desorden en las posiciones de las tiras introduce un número mayor de frecuencias, pero la conservación en el número de las mismas, se traduce en una disminución de las alturas de los picos respectivos a cada una. Este resultado puede entenderse también como consecuencia del teorema de Parseval.¹⁰ Por lo tanto, el aumento del desorden disminuye la altura de los picos y aumenta el ancho de los mismos, disminuyendo entonces la tasa de regularidad. En la Fig.5 se muestra H en función del parámetro de orden para

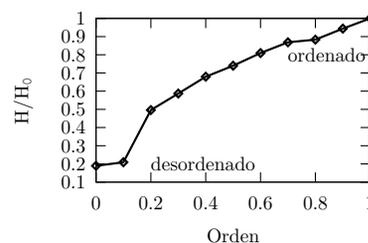


Figura 5. H normalizada en función del parámetro de orden, calculado para el modelo 1D del sistema en estudio.

el modelo 1D del sistema en estudio normalizada con el valor de H_0 correspondiente a H para orden 1. Nótese que la regularidad resulta monótonamente creciente con el parámetro de orden y que no es estrictamente 0 para el orden mínimo. Esto puede entenderse debido a la correlación introducida por la condición de no traslapamiento entre tiras, lo cual hace que para orden 0 no sea H estrictamente nula.

IV. RESULTADOS

En la Fig.6 se muestra la variación de la corriente en función del tiempo durante la segunda etapa en el proceso de obtención de la muestra correspondiente a la Fig.2(f). Se muestra sólo la variación de la corriente para la parte inicial del proceso porque allí es donde se evidencian las diferentes etapas propuestas para explicar la formación de la APN.¹¹

Para tener una buena estadística en la determinación de H dividimos cada imagen de las mostradas en la Fig.2 en seis subimágenes. Para cada una de esas subimágenes se tomaron

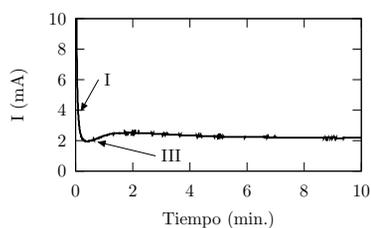


Figura 6. Corriente en función del tiempo para la obtención de la muestra que se observa en la Fig.2(f). Se distinguen las etapas principales predichas: I) Inicio del crecimiento de la capa barrera del óxido, III) Ensanchamiento de los agrietamientos dando inicio a la formación de los poros.¹¹

seis perfiles de sus respectivas FFT-2D (Fast Fourier Transform bidimensional). Los valores de H para cada imagen resultaron entonces del promedio de 36 determinaciones. En la Fig.7 se muestra H normalizada con el valor H_0 correspon-

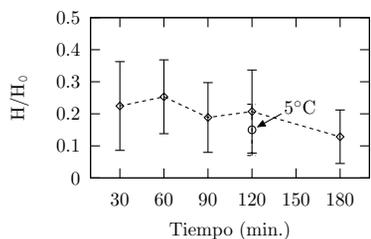


Figura 7. H normalizada respecto al valor H_0 correspondiente al ordenamiento perfecto. Resultados obtenidos para las imágenes de la Fig.2. Todos los puntos menos el indicado corresponden a 25°C.

diente a la tasa de regularidad de una imagen con ordenamiento perfecto y determinado para cada una de las imágenes de la Fig.2. En la Fig.8 se muestra la fracción de no defectos, es decir $1 - D$, normalizado con $1 - D_0$ calculado para una imagen con ordenamiento perfecto. Estos resultados corresponden al mismo conjunto de muestras de la Fig.2 y fueron obtenidos mediante un código escrito por nosotros en lenguaje interpretado PDL.¹²

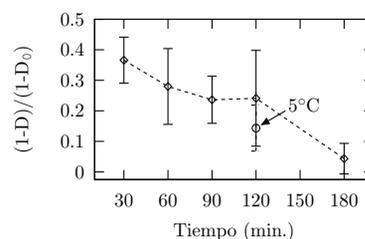


Figura 8. Complemento de D normalizado con el complemento de D para el ordenamiento perfecto. Resultados obtenidos para las imágenes de la Fig.2. Todos los puntos menos el indicado corresponden a 25°C.

V. CONCLUSIONES

Nuestro análisis sistemático de la regularidad muestra que la fracción de sitios defectuosos aumenta con el tiempo de anodizado. Esta tendencia en la disminución del ordenamiento de poros con el tiempo podría estar en contradicción con lo reportado en la literatura,⁷ o bien, podría suceder que los tiempos analizados por nosotros corresponden a una solución estable¹³ pero de regularidad menor al que se obtiene para tiempos mayores.⁴ Sin embargo, para los efectos de aplicaciones de diseño en la elaboración de dispositivos plasmónicos, la estabilidad de la regularidad encontrada pudiera ser más significativa que el grado de la misma. Nótese que la dependencia de la regularidad con la temperatura es moderada. El análisis del efecto de la temperatura, aún para el caso de la menor temperatura ensayada, muestra que la regularidad disminuye en una cantidad menor o comparable a la disminución de regularidad por aumento del tiempo de anodizado. En las Figs.7 y 8 se ilustra esta situación al pasar de 120 a 180 min.

A. Agradecimientos

Al M.S. Arturo Busso, al Dr. Abel Chialvo, y al Dr. Roberto Arce por sus contribuciones que hicieron posible el desarrollo de este trabajo. Al financiamiento ANPCyT-UNNE (204 y 190-PICTO-UNNE-2007) y SGCyT-UNNE (PI-081-2007).

¹ C. Roxlo, H. Deckman, and B. Abeles, Phys. Rev. Lett. **57**, 2462 (1986).

² A. Wiedensohler, H.-C. Hansson, I. Maximov, and L. Samuelson, Appl. Phys. Lett. **61**, 837 (1992).

³ H. Asoh, K. Susaki, and S. Ono, Electrochem. Commun. **7**, 953 (2005).

⁴ H. Masuda and K. Fukuda, Science **268**, 1466 (1995).

⁵ G. P. Ortiz, B. E. Martínez-Zérega, B. S. Mendoza, and W. Mochán, Phys. Rev. B **79**, 245132 (2009).

⁶ E. Cortes, W. L. Mochán, B. Mendoza, and G. Ortiz, Phys. Status Solidi B **247**, 2102 (2010).

⁷ *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, edited by A. Eftekhari (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).

⁸ K.Niensch, J.Choi, K.Schwirn, R.B.Wehrspohn, and U.Gösele, Nano Letters **2**, 677 (2002).

⁹ F. Li, L. Zhang, and R. Metzger, Chemical Materials **10**, 2470 (1998).

¹⁰ E.Hecht and A.Zajac, *Optica* (Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., 1986).

¹¹ V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, J. Phys. D: Appl. Phys. **25**, 1258 (1992).

¹² K.Glazebrook, J.Brinchmann, J.Cerney, C.DeForest, D.Hunt, T.Jenness, T.Luka, R.Schwebel, and C.Soeller, *Pdl: The perl data language v.2.4.4*, Dr. Dobb's Journal, <http://pdl.perl.org> (1997).

¹³ G. K. Singh, A. A. Golovin, and I. S. Aranson, Phys. Rev. B **73**, 205422 (2006).