

UNIVERSITAT DE BARCELONA
FACULTAT DE QUÍMICA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Programa de Doctorat d'Electroquímica: Ciència i Tecnologia
Bienni 2004-2006

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

Memòria que presenta Josep M Montero Moreno per
optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Directors:

Carlos Müller Jevenois

Catedràtic de Química Física
Universitat de Barcelona

Maria Sarret Pons

Professora titular de Química Física
Universitat de Barcelona

Barcelona, 30 de març de 2009

Capítol 1

Introducció i Estat de l'Art. Objectius

Introducció i Estat de l'Art. Objectius

1.1. La nanotecnologia: ciència de present i futur

Nanotecnologia és un terme que en els darrers anys l'hem sentit anomenar constantment al nostre entorn i a molts ens ha sonat la primera vegada com si es tractés de quelcom relacionat amb el món de la ciència ficció. Sorprenentment, ja fa 50 anys que es parla d'aquest tema i s'hi treballa força, amb importants projectes desenvolupats a tots els nivells i grans inversions de diners. El considerable augment de publicacions científiques relacionades amb el terme *nano* que s'ha produït en els darrers vint anys n'és una prova, tal i com es mostra a la figura 1.1. Des del 29 de desembre de 1959, quan el professor Richard Feynman, considerat pare d'aquesta ciència, va presentar la seva conferència titulada *There's plenty of room at the bottom* presagiant un futur de nanotecnologia, molts són els avanços i coneixements que s'han assolit en aquest camp.

Actualment ja han sorgit les primeres aplicacions reals fruit d'aquest treball de recerca. Un exemple en són els dispositius electrònics basats en el fenomen de la magnetoresistència gegant o GMR. Aquest fenomen va ser investigat per primera vegada per Albert Fert i Peter Grunberg el 1988 [1, 2], que van ser guardonats amb el premi Nobel de Física l'any 2007 com a resultat d'aquest treball. La magnetoresistència s'ha aplicat en el desenvolupament de capçals magnètics suficientment sensibles com per a permetre la lectura de dades en discs durs més compactes que els utilitzats fins aquell moment, i els quals ja s'empren en els ordinadors portàtils actuals.

Més enllà de qualsevol pretensió, es pot afirmar que aquesta nova tecnologia comença a ser una realitat quotidiana que poc a poc s'expandeix en la nostra vida diària, influint en molts aspectes del món actual. Molts són els que auguren un futur de nanotecnologia, afirmant que aquesta ciència es convertirà en el motor de la revolució industrial del s. XXI.

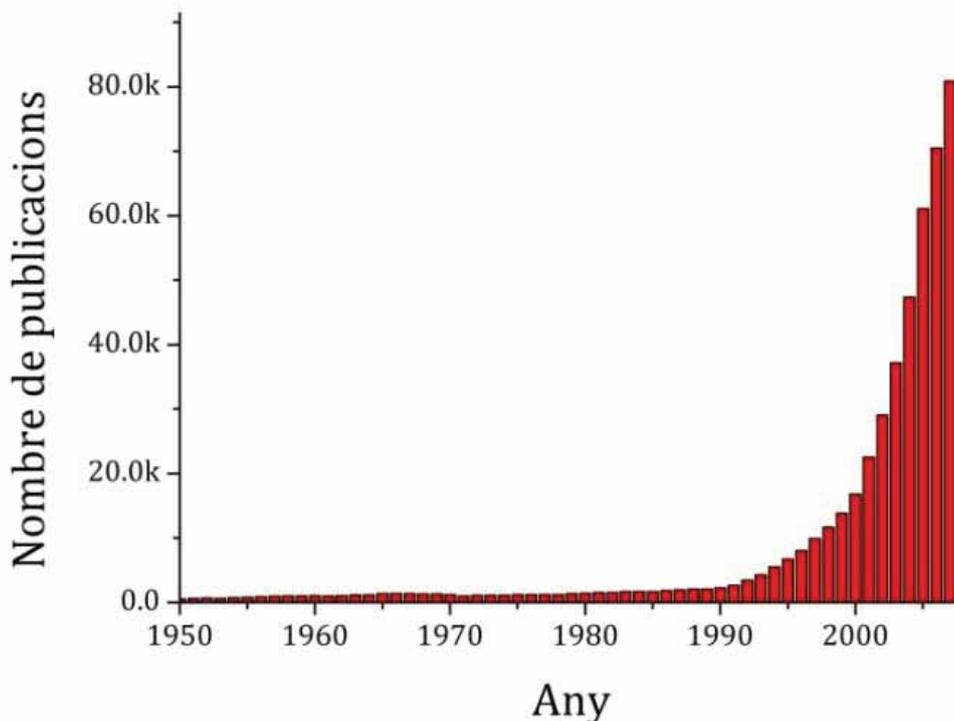


Fig. 1.1. Evolució del nombre de publicacions relacionades amb la nanotecnologia i la nanociència. Informació extreta de *Scifinder Scholar (Chemical Abstracts)*.

1.2. La nanotecnologia: conceptes bàsics

Però, què és la nanotecnologia? Tal i com defineix la Gran Enciclopèdia de la Llengua Catalana, la nanotecnologia és un conjunt de tècniques i coneixements que condueixen a la creació i ús de materials o processos a escala nanomètrica amb precisió atòmica. Aquesta nova branca de la ciència aplicada no s'ha d'entendre com una única àrea del coneixement, més aviat està constituïda per tot un conjunt de ciències i tècniques de camps molt diversos, que s'apliquen en el rang del nanòmetre. Es tracta d'una matèria multidisciplinària que abasta camps tan diversos de la ciència com la Química, la Física, la Medicina, la Biologia, la Farmàcia, la Bioquímica, l'Electrònica, la Informàtica, l'Enginyeria i les Matemàtiques [3-18].

Els productes bàsics de la nanotecnologia són els nanomaterials i la seva fabricació ocupa una part important de la investigació desenvolupada en aquest camp. L'únic requisit que ha de complir un material per a ser considerat nanomaterial és que almenys una de les dimensions espacials que caracteritzen la seva geometria sigui inferior a la dècima de micròmetre ($< 100 \text{ nm}$). La flexibilitat d'aquesta definició desemboca en l'existència de gran diversitat de nanomaterials, ja que no restringeix en funció de la natura o propietats d'aquests, es basa en un simple aspecte morfològic. En conseqüència, els nanomaterials poden ser de naturalesa molt variada (ceràmics, polimèrics, metàl·lics o compòsits), però el fet més característic i interessant d'aquests materials es troba en les peculiars propietats que exhibeixen.

Com a conseqüència de la seva particular geometria, les seves propietats poden diferir significativament respecte el material massiu. Les causes d'aquest fet són diverses: la major relació àrea/volum (A/V) que presenten, l'augment de les interaccions superfície/interfase i els denominats efectes de confinament quàntic [19].

Uns senzills càlculs matemàtics permeten comprovar que les geometries que presenten una àrea i volum dependents del component nanomètric mostren un increment excepcional de la seva relació A/V a mesura que aquest component es redueix. La figura 1.2 mostra diferents exemples de geometries proposades en diversos tipus de nanomaterials. Es pot veure que en tots els casos la relació A/V és inversament proporcional al component nanomètric. Aquest fet és interessant en materials que s'utilitzen per les seves propietats superficials en aplicacions basades en fenòmens d'adsorció o catàlisi. Els materials veuen augmentades considerablement les seves capacitats reactives a mesura que disminueix la mida de la partícula. L'explicació rau en l'afavoriment de les interaccions superfície - interfase.

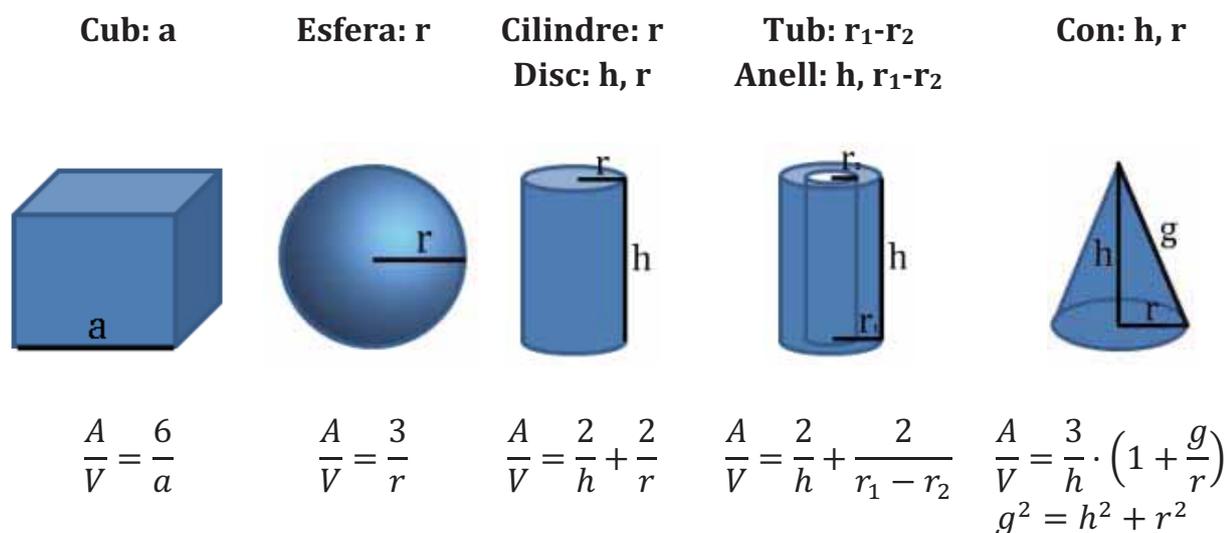


Fig. 1.2. Dependència de la relació àrea - volum amb els paràmetres característics de diferents geometries.

Aquest efecte es demostra clarament en el cas de les partícules esfèriques. Si es considera una partícula esfèrica 1 de radi r_1 i un número n de partícules esfèriques 2 de radi $r_2 < r_1$, però el volum sumat de les quals és equivalent al volum de la partícula 1, es troba que la relació entre l'àrea total de les partícules 2 i l'àrea de la partícula 1 ve donada per l'expressió (1.a). Si $r_1 = 1 \mu\text{m}$ i $r_2 = 10 \text{ nm}$ llavors és té que l'àrea total de totes les partícules 2 és 100 vegades més gran que la d'una única partícula 1. Per exemple, estudis realitzats amb nanopartícules diverses (Pt, Au, Pd, Ru, Ag...) mostren una clara dependència de l'activitat catalítica del metall amb el diàmetre de

la partícula, que s'incrementa apreciablement en assolir l'escala nanomètrica [20-35]. Investigacions més recents apunten que en aquest fenomen també hi intervé l'efecte de quantització dels estats superficials de les partícules, sobretot quan la mida es redueix considerablement [29, 36-38]. Es pot dir que s'estableix una competició entre ambdós efectes: l'afavoriment de les interaccions superfície - interfase pel increment de la relació A/V predomina a l'extrem superior del rang nanomètric, mentre que els efectes quàntics són més evidents a l'extrem inferior del rang.

$$(1.a) \quad \frac{A_{t,2}}{A_1} = \frac{r_1}{r_2}$$

Els efectes de confinament quàntic es produeixen a causa del reduït espai al que es veu sotmès el moviment dels electrons en les nanoestructures. En aquestes condicions la física clàssica no es capaç d'explicar els fenòmens que s'hi produeixen i cal recórrer a les lleis de la mecànica quàntica. Les dimensions típiques dels nanomaterials van des de la dècima fins la mil·lèsima de micròmetre (entre 1 i 100 nm). Ens podríem preguntar per què aquest fenomen es produeix precisament a aquestes dimensions de l'escala nanomètrica i la resposta ens la dona un principi bàsic de la mecànica quàntica, conegut com dualitat ona - corpuscle. Aquest principi afirma que cada partícula té associada una longitud d'ona, donada per l'expressió (1.b) i anomenada longitud d'ona de *De Broglie* en honor al científic que va investigar aquest fenomen. Resulta que la longitud d'ona de *De Broglie* associada a un electró és comparable al rang de l'espai de confinament en què es mouen els electrons en aquests materials.

$$(1.b) \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

El confinament quàntic no només afecta els electrons, sinó que també s'observa en altres partícules com els fotons o inclús en el so (en forma de vibracions). Aquest fet és el responsable de que els nanomaterials mostrin comportaments imprevistos en moltes de les seves propietats (elèctriques, magnètiques, òptiques, tèrmiques, etcètera) [39-41].

El fenomen del confinament quàntic en els nanomaterials es pot presentar de tres maneres particulars: els pous quàntics, els filaments quàntics i els punts quàntics. En els pous quàntics els electrons estan confinats només en un sol dels tres components de l'espai, és a dir, en un pla d'amplada nanomètrica. Els efectes quàntics

s'observaran principalment en els moviments perpendiculars al pla. Existeixen diversos dispositius que aprofiten les propietats derivades d'aquest tipus de confinament, com per exemple els díodes túnel, ideats per Leo Esaki el 1968 [42, 43]. Els filaments quàntics són filaments tal i com els entenem, però amb un diàmetre molt reduït. Aquests tipus d'estructures s'han fet servir per fabricar dispositius electrònics com els nanodíodes o els nanotransistors [44, 45]. Els nanotubs de carboni són un altre exemple de filaments quàntics [46-48]. Els punts quàntics es formen quan partícules extremadament petites atrapen els electrons al seu interior, restringint el seu moviment en les tres direccions de l'espai. El fet més singular d'aquest confinament és que els electrons es comporten de manera molt similar a com ho farien en un àtom, formant òrbites al voltant d'aquestes estructures i estats d'energia quantitzats que s'estenen més enllà de la pròpia estructura. Els díodes làser són uns dispositius basats en punts quàntics que aprofiten la propietat d'aquestes estructures d'emetre llum d'una longitud d'ona molt concreta i que depèn de la seva mida [49-53].

1.3. Classificació dels nanomaterials

Els diferents tipus de confinaments descrits permeten classificar els nanomaterials d'una manera senzilla. El paràmetre a tenir en compte és el número de dimensions que restringeixen el moviment de les partícules. En el cas d'una sola dimensió (notació 1D) es parla dels pous quàntics, 2D corresponen als filaments quàntics i 3D als punts quàntics.

Una altra opció de classificació fa servir el nombre de dimensions de l'objecte que excedeix el rang dels nanòmetres (1 – 100 nm) i que es poden considerar de magnitud infinita respecte les direccions nanomètriques. Aquesta és la notació més estesa i la que s'ha fet servir en aquest treball. Es defineixen quatre categories: 0D, 1D, 2D i 3D [54, 55]. En el primer cas no hi ha cap direcció on el nanomaterial mesuri més de la centena de nanòmetres. Són exemples d'aquest grup les nanopartícules (policristalls o partícules amorfes entre 10 i 100 nm), els nanocristalls (monocristalls entre 10 i 100 nm), els clústers d'àtoms i els punts quàntics (entre 1 i 10 nm), les nanoesferes i nanocapses polièdriques i els nanoanells [56-59]. D'altra banda, els nanofils, nanotubs, nanomotlles, nanohèlixs i nanocintes són les geometries 1D més típiques [57, 60-64], mentre que les capes primes i les multicapes constitueixen el grup 2D [65]. La notació 3D implicaria que l'objecte s'estendria més enllà de l'escala nanomètrica en totes les direccions de l'espai i segons la definició de nanomaterial és una contradicció. En aquest cas, la nomenclatura 3D es reserva per a materials que estan formats per l'agrupació de nanoestructures de la resta de categories, utilitzant-les com a blocs de construcció i replicant-les en les tres direccions de l'espai de forma ordenada. Un exemple particular d'aquest grup és el material conegut com a MCM48 [66], una sílice amb porositat nanomètrica ordenada de forma cúbica. Les

membranes d'alúmina porosa que es descriuran en aquest treball també pertanyen a aquest grup.

1.4. Nanoestructures 1D: nanofils i nanotubs

Els nanofils i nanotubs són una classe de nanomaterials 1D que han incitat un gran interès tecnològic en l'última dècada per les seves potencials aplicacions en diverses àrees de la ciència i la tècnica. Les futures aplicacions s'estenen pràcticament a tots els camps de la tecnologia: biomedicina, ciència dels materials, emmagatzematge d'energia, electrònica, òptica, optoelectrònica, electroquímica, ciències de la computació, sensors, etcètera [67-75]. El gran nombre de processos de síntesi desenvolupats en l'última dècada permet obtenir un ampli ventall d'aquest tipus d'estructures amb gran part dels materials actuals. Aquest fet 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 i un llarg etcètera.

Actualment s'han aconseguit fabricar multitud de nanofils i nanotubs a partir d'una gran quantitat dels materials existents: metàl·lics (Ni, Pt, Au, Fe, aliatges CoPd, FeCoNi, multicapes Co/Au...) [76-78], semiconductors (Si, SnO, ZnO, InP, GaN...) [79, 80], ceràmics (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₃O₄) [80-83] i polimèrics (polianilina, nanotubs de carboni recoberts amb PTFE o PMMA) [84, 85]. Existeixen altres tipus com els nanotubs de carboni [86-89], una nova forma al·lotròpica del carboni descoberta el 1991 per S. Iijima, a sumar al grafit, el diamant, els full·lerens i la nanoespuma de carboni. Hi ha dos tipus de nanotubs de carboni, els de paret senzilla (SWNT) i els de paret múltiple (MWNTs), amb multitud d'aplicacions. Els nanofils moleculars són cadenes lineals formades per unitats moleculars repetides, ja siguin orgàniques (ADN, polímers conductors...) [90, 91], inorgàniques (Mo₆S_{9-x}I_x, Li₂Mo₆Se₆) o organometàl·liques. Aquests últims es coneixen com a oligòmers metàl·lics lineals o EMACS i consisteixen en cadenes d'àtoms metàl·lics estabilitzades per compostos orgànics [92]. S'acostumen a denotar segons el nombre d'àtoms que contenen: tetranuclear Ni₄(μ-phdpda)₄, pentanuclear Cr₅(μ-tpda)₄(Cl)₂, nonanuclear Ni₉(μ-peptea)₄(Cl)₂ o de cadena infinita ([Pt₂(MeCO₂)₂(NH₃)₄](NO₃)_{2.4})_∞.

1.5. Mètodes de síntesi de nanoestructures

Tota aquesta multitud de materials 1D és possible gràcies a la intensa recerca que s'ha realitzat en les últimes dues dècades en el camp de la nanotecnologia, tal i com s'ha demostrat en el gràfic anteriorment exposat a la figura 1.1. Actualment existeix un gran nombre de mètodes de síntesi de nanofils i nanotubs que abasteixen gran varietat de camps de la tècnica i la ciència, d'acord amb la multidisciplinarietat de la

nanotecnologia [61, 68, 71, 75, 93-95]. Per simplificació i major enteniment, aquests mètodes de síntesi - i en general tots els processos de fabricació de qualsevol tipus 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) [12, 96-99]. La figura 1.3 representa de manera senzilla el concepte que es vol expressar amb aquestes dues estratègies sintètiques i que a continuació es desenvolupa amb més profunditat.

El principi de construcció *bottom-up* consisteix en la fabricació d'estructures nanomètriques des de l'aplegament de subestructures de dimensions molt més reduïdes, com poden ser els àtoms o les molècules. A través d'una construcció àtom a àtom o molècula a molècula, aquesta metodologia permet un grau de miniaturització molt alt. El desenvolupament de les innovadores tècniques d'escaneig, sondeig i nanomanipulació ha permès un elevat control del maneig de les subestructures, que ha conduït a una definició molt precisa de forma i mida de les nanoestructures. Aquest tipus d'aproximació ja té lloc de manera natural a les cèl·lules dels éssers vius en multitud de processos bioquímics, com per exemple, el que porta a la síntesi de proteïnes en els ribosomes cel·lulars. En aquests orgànuls, les subunitats d'aquestes grans molècules, els aminoàcids, són engalavernats els uns amb els altres ordenadament i en seqüència, seguint les instruccions dictades per l'ADN des del nucli cel·lular mitjançant les cadenes d'ARN missatger.

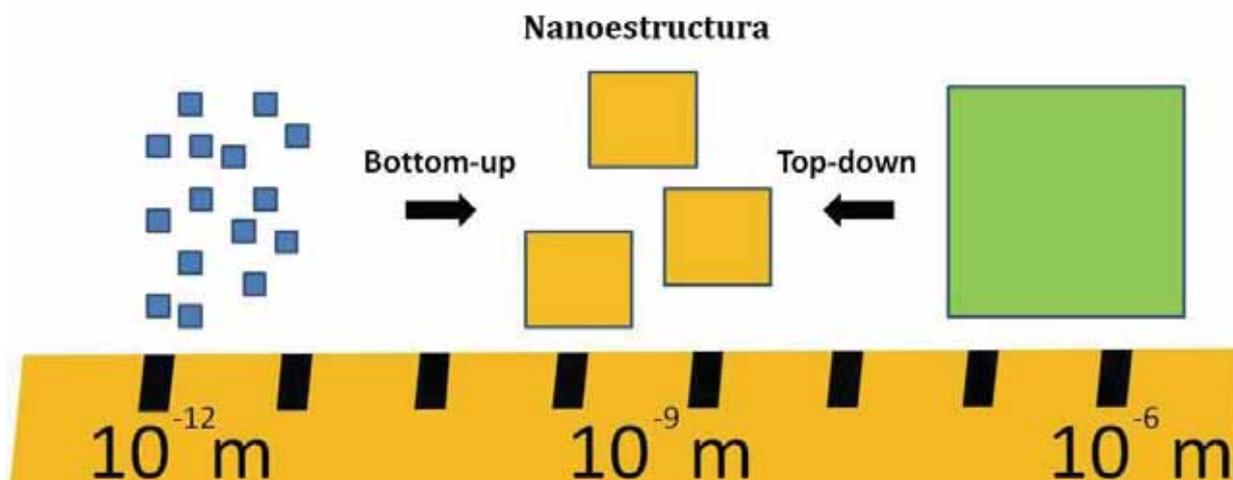


Fig. 1.3. Conceptes d'aproximació *bottom-up* i *top-down* en l'estratègia de síntesi de nanoestructures.

Les nombroses tècniques basades en aquest principi de construcció es classifiquen en tres subcategories [100-106]. Mitjançant la **síntesi química** es generen molècules o partícules que compleixen els requisits per ser tractades de nanomaterials. Aquestes tècniques permeten generar les nanoestructures de forma desordenada, en blocs o bé en nivells d'ordenació superiors. Les tècniques d'**assemlatge posicional** utilitzen

dispositius i instrumental capaços de manipular i posicionar àtoms i molècules individuals a emplaçaments prefixats, com per exemple els microscopis d'efecte túnel. La tercera categoria de tècniques, denominades d'**auto-assemblatge**, es basen en fenòmens físics i químics que indueixen l'auto-ordenació de les subunitats per formar les nanoestructures. Les forces conductores que porten un sistema a un estat de major ordre poden ser de diversa naturalesa. L'exemple anterior de generació de proteïnes que es produeix a les cèl·lules, la formació de cristalls de sal o de flocs de neu, o les estructures micel·lars formades a causa de la immiscibilitat de líquids il·lustren diversos fenòmens naturals que causen l'auto-ordenació espontània i que s'han utilitzat en la creació de nanomaterials mitjançant el principi *bottom-up*.

La filosofia del *top-down* genera nanoestructures a partir d'estructures de majors dimensions, que van més enllà de l'escala nanomètrica. Les nanoestructures s'obtenen a través de tècniques que permeten el tall i afaiçonament de les superestructures o bé utilitzant-les com a motlles (emmotllament). Per exemple, mitjançant la nanolitografia un material base de dimensions macroscòpiques es pot modificar puntualment per produir estructures nanomètriques, com les de la figura 1.4.

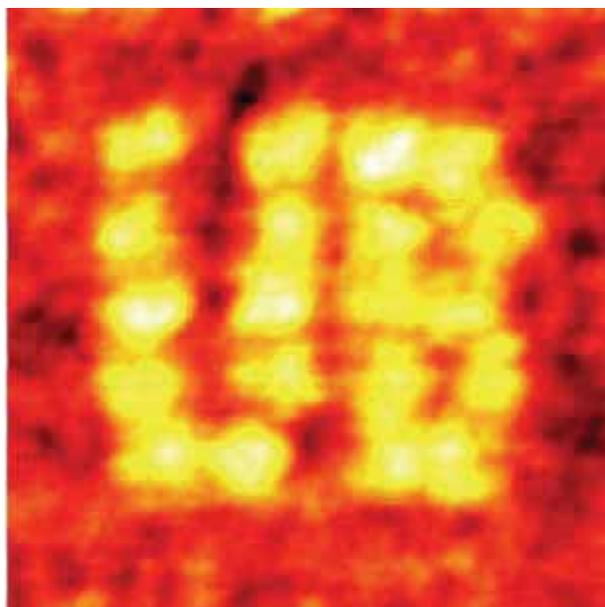


Fig. 1.4. Logotip nanomètric de la Universitat de Barcelona (UB) realitzat sobre una superfície de silici mitjançant l'aplicació de polsos elèctrics a la sonda de l'AFM (nanolitografia). Dimensions de la imatge: 200 nm x 200 nm x 2 nm (P. Gorostiza, J. Salvat - Universitat de Barcelona).

L'enginyeria electrònica practica l'aproximació *top-down* des de fa temps. La tecnologia sempre ha buscat la miniaturització dels dispositius electrònics més fonamentals dels microprocessadors, els transistors. Quant més gran és el nombre de transistors que conté un microprocessador, majors velocitats de processament de dades s'assoleixen. Per tal de no incrementar desmesuradament la grandària dels microprocessadors, s'ha de recórrer a la reducció de la mida dels transistors i augmentar-ne la densitat per microprocessador. Des de fa pràcticament 10 anys, la coneguda Llei de Moore, llei empírica que dictamina que el nombre de transistors que conté cada microprocessador es duplica cada 12 mesos, continua sent certa gràcies al desenvolupament d'aquestes tècniques (figura 1.5). A la mateixa figura també es mostra com des de començaments del segle XXI els transistors han assolit mides inferiors als 100 nm. De fet, la companyia Intel® ha iniciat recentment la fabricació de nanotransistors de 45 nm de mida, el que assegura el compliment de la llei de Moore al menys per als següents dos anys.

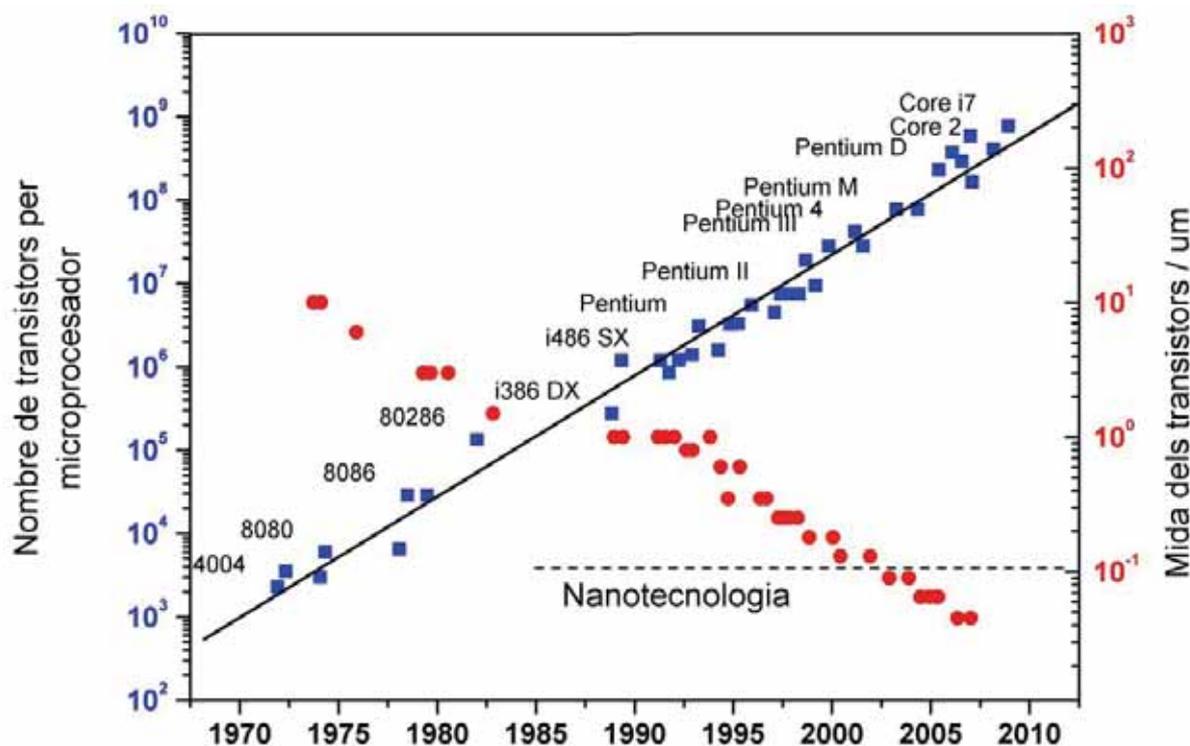


Fig. 1.5. Demostració de la Llei de Moore en el desenvolupament de microprocessadors Intel® i llindar d'aplicació de la nanotecnologia en pro del compliment d'aquesta llei a partir de començaments de segle.

Una última possible estratègia a seguir en la fabricació d'aquests nanomaterials sorgeix de la combinació d'ambdues filosofies *bottom-up* i *top-down*. Per exemple, si s'utilitza la nanolitografia per fabricar un material nanoestructurat a partir del qual mitjançant alguna tècnica *bottom-up* adient es fan créixer les nanoestructures 1D [98, 107, 108].

Durant les últimes dècades s'han desenvolupat nombroses tècniques i procediments per a la fabricació de nanofils i nanotubs de diversa naturalesa. En general, es segueixen dues línies sintètiques ben definides segons els criteris de construcció descrits anteriorment. Mètodes de **creixement unidireccional** [109] a través de processos químics o físics (aproximació *bottom-up*) i mètodes de **creixement restringit** mitjançant l'ús de parets físiques que el limitin (*bottom-up* en la síntesi dels nanofils i *top-down* en la fabricació dels espais 1D) [68, 75, 77, 93, 95, 106, 110]. També existeixen mètodes purament *top-down*, com la litografia per feixos d'electrons (EBL o *e-beam lithography*), però es tracta de mètodes lents que requereixen equipaments molt cars i per tant amb poca aplicació real a la indústria [111-115]. A la taula 1.1 es presenta un resum de les tècniques més comunes en la síntesi de nanofils i nanotubs.

La utilització de materials nanoporosos com a estructures plantilla s'ha revelat 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 molt determinada. En sentit general, una plantilla nanoestructurada es defineix com una estructura matriu que conté una xarxa de cavitats nanomètriques (esfèriques, cilíndriques, etc.), que es poden omplir amb altres materials mitjançant les tècniques *bottom-up* comentades a la taula 1.1. En eliminar l'estructura matriu el resultat és un conjunt de subestructures que repliquen les cavitats originals; si les cavitats són nanoporus cilíndrics, a les hores s'obtenen nanoestructures 1D.

1.6. Les plantilles en la síntesi de materials 1D: plantilles d'alúmina

En els darrers s'han assajat anys diferents tipus de materials amb nanocavitats 1D com a possibles plantilles per a la producció de nanofils i nanotubs. En alguns casos les cavitats són pròpies del material, mentre que en altres es generen de manera artificial. Les membranes polimèriques *track-etched* en són un exemple [93, 116-119]. Sometent un material no porós (policarbonat, polièster...) a un intens bombardeig amb fragments procedents de la fissió nuclear es creen una sèrie de camins lineals de defectes estructurals, que a través de processos d'atac químic selectiu es poden transformar en porus de fins a 10 nm de diàmetre. En aquests materials els porus es distribueixen aleatòriament sobre la superfície assolint densitats tan elevades com 10^9 porus·cm⁻². La taula 1.2 recull altres tipus de materials porosos comuns en la fabricació de nanomaterials i les principals característiques (diàmetre de porus, longitud i densitat de porus).

Entre tots aquests materials destaca l'alúmina porosa, que centra una part important de les investigacions realitzades en el camp de la síntesi de nanomaterials 1D via plantilla [68, 75, 93, 95, 120-122]. Les seves característiques estructurals tan

particulars la fan especialment avantatjosa a l'hora d'obtenir xarxes altament ordenades de nanofils i nanotubs. La facilitat de modificar i controlar la seva estructura, en especial el diàmetre i la longitud dels porus, variant algunes de les condicions d'operació del procés de fabricació la fan un material molt interessant. A més, es disposa d'un ampli ventall de diàmetres possibles, amb grans densitats de porus (fins a cent mil milions per centímetre quadrat) i el seu procés de fabricació és francament senzill, sense requerir equips complicats o costosos. Un altre aspecte positiu d'aquestes membranes és el seu caràcter amfòter, el que permet una fàcil eliminació de la matriu en medis alcalins o àcids, en cas de voler aïllar els nanomaterials.

Aproximació *Bottom-Up*

- Creixement vapor –sòlid – líquid (VLS)
- Deposició per laser polsant (PLD)
- Deposició química en fase vapor (CVD)
- Deposició química en fase vapor de precursors organometà·lics (MOCVD)
- Deposició física en fase vapor (CVD)

Aproximació *Top-Down*

- Litografia de feixos d'electrons (EBL)
- Fotolitografia
- Atac per ió reactiu (RIE)
- Atac químic selectiu
- Altres tècniques o processos que combinen varies d'aquestes tècniques

Combinació *Bottom-Up* i *Top-Down*

- Combinacions de les tècniques anteriors
- Mètodes de síntesi per plantilla combinats amb mètodes de creixement *bottom-up* no unidireccionals:
 - Deposició electroquímica
 - Deposició *Electroless*
 - Polimerització química
 - Deposició sol-gel
 - Deposició química en fase vapor (CVD)
 - Deposició per capes atòmiques (ALD)

Taula 1.1. Resum de les tècniques emprades en la fabricació de nanofils i nanotubs.

- Membranes polimèriques *track-etched*: $d_p > 10$ nm, $\delta_p < 10^9$ porus·cm⁻², $l_p \equiv 6 - 20$ μm
- Alúmina porosa: $d_p \equiv 5$ nm - 200 nm, $\delta_p < 10^{11}$ porus·cm⁻², $l_p \equiv 10 - 100$ μm
- Oblia de vidre amb xarxa de nanocanals: $d_p > 33$ nm, $\delta_p < 3 \times 10^{10}$ porus·cm⁻²
- Zeolites mesoporoses: $d_p \equiv 1.5$ nm -100 nm
- Nanotubs de carboni: $d_p \equiv 2$ nm - 30 nm, $\delta_p < 20$ μm
- ADN: $d_p \equiv 4$ nm - 50 nm, $l_p \equiv 0.1 - 12$ μm
- Copolímers dibloc auto-assemblats: $d_p \equiv 10 - 20$ nm, $\delta_p = 1.9 \times 10^{11}$ porus·cm⁻², $l_p \equiv 1$ μm
- Oblies de mica monocristalina nanoporoses *track-etched*: $d_p = 33$ nm, $l_p = 5$ μm

Taula 1.2. Materials porosos utilitzats en la síntesi de nanomaterials 1D mitjançant la tècnica de replicació en plantilla. $d_p \equiv$ diàmetre dels porus, $l_p \equiv$ longitud dels porus, $\delta_p \equiv$ densitat de porus

1.7. Procés d'anoditzat de l'alumini. Estructura de la plantilla d'alúmina

Les membranes d'alúmina porosa o alúmina anòdica es fabriquen a través de l'anoditzat de l'alumini. Aquest procés es coneix des de fa més de cent anys i s'utilitza comunament per a augmentar la resistència a la corrosió d'aquest metall [123]. El baix potencial redox de l'alumini ($E^0 = -1.662$ V) afavoreix la ràpida formació d'una fina capa superficial d'òxid d'alumini o alúmina (Al_2O_3) quan el metall està en contacte amb l'aire. A causa de la impermeabilitat i adherència d'aquesta capa, el procés d'oxidació es torna molt lent cinèticament i el creixement de la capa ràpidament cau fins aturar-se. S'assoleixen gruixos màxims entre 3 i 10 nm. Aquesta prima capa li confereix una elevada resistència a la corrosió i durabilitat comparat amb altres metalls. No obstant, les propietats protectores d'aquesta capa d'òxid són limitades, sobretot en medis molt agressius i, a més, empitjoren amb el grau d'impuresa de l'alumini. En el cas dels aliatges d'alumini aquesta protecció natural en general és insuficient per a la gran majoria d'aplicacions.

Mitjançant l'anoditzat s'obtenen de manera artificial pel·lícules d'òxid d'alumini molt més gruixudes i amb una millor capacitat de protecció respecte les capes naturals. El procés consisteix en l'oxidació controlada de l'alumini en una dissolució mitjançant l'aplicació d'un voltatge o un corrent anòdic que el força a oxidar-se segons la reacció:



L'estructura d'aquestes capes anòdiques està fortament influenciada pel tipus d'electròlit emprat en el procés d'oxidació. La capacitat d'aquest de dissoldre l'òxid d'alumini determina en gran mesura la classe d'estructura. Es poden obtenir

bàsicament dos tipus d'alúmina anòdica. En una dissolució amb baix poder d'atac químic de l'òxid (normalment dissolucions neutres de borats, tartrats, citrats o fosfats) s'obté una capa prima i compacta [123]. Aquests processos es coneixen com a anoditzats tipus barrera i són interessants en electrònica per les bones propietats dielèctriques de les capes. L'altre tipus de procés conegut rep el nom d'anoditzat tipus porós i és el que es fa servir en la fabricació de plantilles per a la producció de nanofils i nanotubs [68, 93, 123]. En presència d'un electròlit amb una certa capacitat de dissolució de l'òxid 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). Pot arribar a ser fins a 10.000 vegades més prima que la porosa. Es tracta d'una capa molt compacta constituïda bàsicament per alúmina amorfa però amb incorporació d'ions procedents del bany [123-126]. 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. El gruix de la capa barrera ve controlat pel voltatge anòdic aplicat durant el procés d'anoditzat, i és, aproximadament, de $1.15 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$ [123]. El gruix de la capa porosa depèn del voltatge o corrent aplicat, les condicions d'operació del bany i la càrrega elèctrica total que es fa circular durant el procés. Les capes poroses d'anoditzat presenten una nanoestructura cel·lular hexagonal particular, 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. El grau d'incorporació i penetració de l'aigua i els ions en les parets del porus depèn del tipus d'electròlit emprat en l'anoditzat i augmenta segons la relació següent.

Àcid cròmic (0%) < àcid fosfòric < àcid oxàlic < àcid sulfúric (100%)

La figura 1.6 mostra un esquema de l'estructura bàsica de l'alúmina porosa, on s'indiquen les diferents parts que la formen. Els paràmetres més importants a l'hora d'utilitzar l'alúmina porosa en la fabricació de nanofils i nanotubs són el diàmetre de porus, la distància entre porus, el grau d'ordenació de la xarxa cel·lular i la densitat de defectes que presenten les membranes. El diàmetre de porus determina el diàmetre de la corresponent nanoestructura 1D. La distància entre porus està relacionada amb la densitat de porus de la capa mitjançant raons trigonomètriques i determina la quantitat de nanofils que s'obtidran a partir d'una plantilla. El grau d'ordenació i la densitat de defectes influeixen en la qualitat de la membrana i les nanoestructures associades. El disseny i optimització del procés d'anoditzat i de totes

les etapes prèvies de preparació de la superfície d'alumini i la caracterització de les capes d'alúmina resultants constitueixen els fonaments del capítol 3 de la tesi.

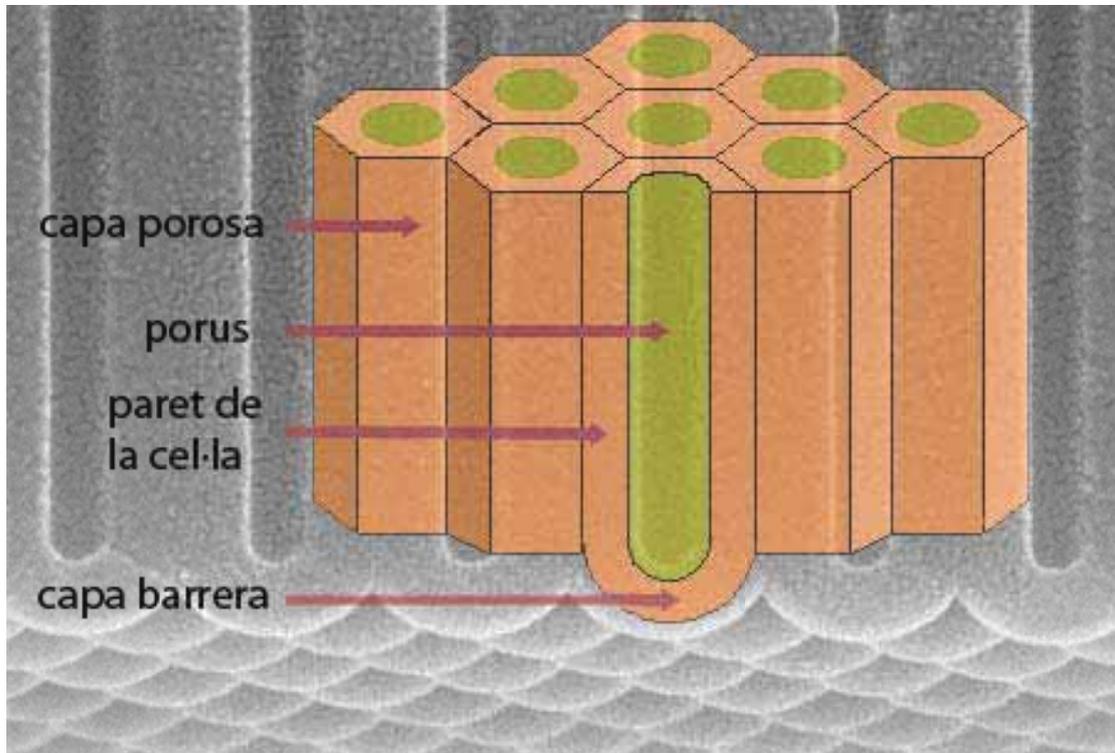


Figura 1.6. Esquema de la doble capa d'alúmina anòdica.

Les dissolucions d'àcid oxàlic, sulfúric i fosfòric són els banys més utilitzats en la preparació de membranes anòdiques poroses amb aplicació en nanotecnologia i existeix gran quantitat d'informació disponible descrivint els processos i aplicacions en cada cas [127-132]. Les condicions d'operació òptimes per a cada bany es detallen a la taula 1.3, amb els corresponents paràmetres estructurals. D'altra banda, actualment s'està realitzant un intens treball de recerca en l'obtenció de banys d'anoditzat alternatius amb la intenció d'obtenir un ampli espectre de processos. La finalitat és disposar d'un ampli ventall de processos que permetin la fabricació de membranes poroses a la carta, amb un ampli rang de paràmetres disponibles i mantenint l'ordenació i qualitat. Es mostren alguns exemples a la taula 1.3. També s'estan desenvolupant nous processos per a elaborar membranes amb estructures poroses particulars, com per exemple l'anoditzat polsant [133-137] o el disseny de membranes amb porositat modulada longitudinal [138, 139], procés que ocupa el capítol 5 de la tesi.

Bany	Voltatge / V	d_p / nm	d_{int} / nm	δ_p / porus·cm ⁻²
Sulfúric	19 - 25	18 - 40	50 - 60	$3 \times 10^{10} - 5 \times 10^{10}$
Oxàlic	40 - 50	40 - 85	100 - 120	$8 \times 10^9 - 1 \times 10^{10}$
Fosfòric	160 - 195	200 - 400	400 - 500	$5 \times 10^8 - 7 \times 10^8$
Malònic	110 - 150	n.d.	200 - 300	$1 \times 10^9 - 3 \times 10^9$
Tartàric	195	n.d.	500	5×10^8

Taula 1.3. Relació de paràmetres i condicions òptimes de treball per diferents banys d'anoditzat.

1.8. Mecanisme del procés d'anoditzat de l'alumini

L'estructura de la capa d'alúmina anòdica és el resultat de la competició entre dos processos durant l'anoditzat de l'alumini: la formació de l'òxid per oxidació de l'alumini a la interfase metall - òxid i la dissolució de l'òxid per acció de la dissolució. El procés es desenvolupa en diverses etapes, esquematitzades a la figura 1.7 [123, 131, 140]: I) Formació de la capa barrera; II) Ruptura de la capa barrera i nucleació dels porus; III) Creixement dels porus i formació de la capa porosa.

Al principi no hi ha capa resistiva sobre la superfície de l'alumini. L'elevat voltatge aplicat i la baixa resistència de la dissolució no imposen limitació al pas de corrent elèctric, assolint el corrent un valor màxim que dependrà de l'equip utilitzat (industrialment per evitar aquest pic s'utilitzen rampes de voltatge en lloc d'aplicar-lo directament). Immediatament l'alumini s'oxida i es forma una primera capa d'òxid d'alumini, que presenta una gran resistència elèctrica. La mobilitat electrònica a través de la capa és pràcticament nul·la i el corrent depèn exclusivament de la mobilitat iònica de l'òxid (cations Al^{3+} en sentit alumini - electròlit i anions O^{2-}/OH^- en sentit invers). S'ha comprovat que la densitat de corrent iònica a través de la capa d'alúmina ve determinada pel gruix i pel voltatge aplicat, expressat com a camp elèctric. La relació és de tipus exponencial segons l'equació (1.c).

$$(1.c) \quad j = A \cdot e^{\beta \cdot E}, \text{ amb } E = \frac{\Delta V}{d}$$

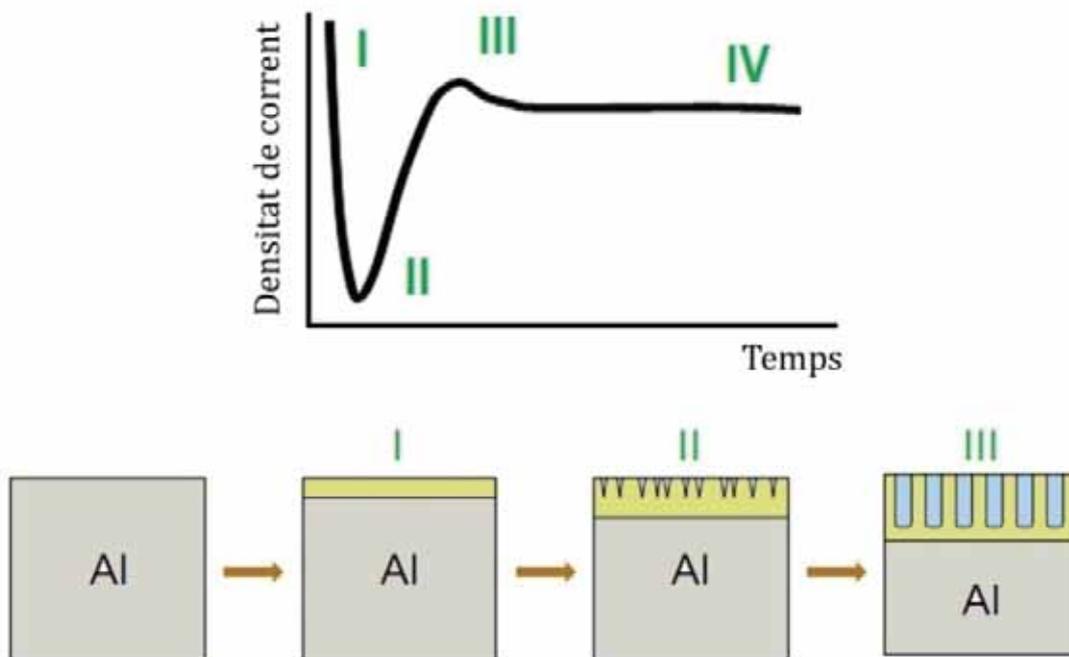


Figura 1.7. Mecanisme de formació de la capa d'alúmina a través del procés d'anoditzat de l'alumini i corba voltatge -temps associada al procés quan es treballa en control de voltatge.

A i β són constants que depenen de la temperatura i E és el camp elèctric que es genera a través de la capa. El camp elèctric és inversament proporcional al gruix de la capa, de manera que un augment del gruix produeix una caiguda molt ràpida del corrent. Si no es produís cap canvi, el corrent continuaria decreixent exponencialment fins arribar pràcticament a 0. Altrament, en l'anoditzat porós de l'alumini s'observa que després d'un cert temps el corrent es recupera: augmenta fins establir-se. En aquest punt s'activa un altre procés, la dissolució localitzada de l'òxid assistida pel camp elèctric. Des de l'inici del procés la distribució del camp elèctric sobre la superfície no és homogènia. L'existència de rugositat a escala micromètrica o nanomètrica i defectes superficials genera un creixement irregular de la capa barrera. Les puntes sortints s'oxiden més ràpidament que els porus entrants, en un procés similar a l'electropolit (per a més informació veure el mecanisme detallat sobre l'electropolit de l'alumini a la pàg. 29). El camp elèctric s'incrementa considerablement en aquestes zones de menor gruix i a conseqüència de les forces electrostàtiques de repulsió i atracció en els ions de l'estructura, els cations alumini (III) surten ejectats de l'estructura cristal·lina directament a la dissolució per una banda, i els anions òxid s'endinsen en la capa en direcció a la interfase metall/òxid per a generar més òxid. El resultat és un augment de la velocitat de dissolució de l'òxid en aquests punts. Aquest fenomen es denomina dissolució localitzada assistida pel camp elèctric i dona lloc a la formació de milions de cavitats que penetren la capa i permeten que el procés no s'aturi. D'aquesta manera es manté el flux de corrent,

fent possible la formació de nova capa. En créixer i expandir-se les cavitats, es generen els porus, que es propaguen perpendicularment a la superfície. S'estableix aleshores un pseudo-equilibri: la velocitat de formació de l'òxid a la interfase metall - òxid s'igual a la velocitat de dissolució localitzada de l'òxid al fons del porus. Arribat aquest punt, el gruix de la capa barrera es manté constant i el corrent s'estabilitza. S'inicia la fase de propagació dels porus, que resulta en un creixement continu de la capa porosa mentre la capa barrera va avançant cap a l'interior del substrat d'alumini amb gruix constant. Amb el temps el gruix de la capa porosa pot assolir valors elevats i dificultar la difusió de les espècies iòniques (les conductores de la càrrega a través de la dissolució i l'interior dels porus). Es produeix llavors una caiguda lenta i progressiva del corrent. Finalment, en processos de llarga durada s'ha de tenir en compte l'efecte de dissolució química de l'òxid per acció de l'electròlit emprat, que es produeix homogèniament sobre tota la superfície. Els efectes són dos. En primer lloc, la dissolució de l'òxid de les parets del porus eixampla el diàmetre d'aquests. L'efecte és més important en les parts que han estat exposades més temps a la dissolució. Com que la capa creix progressivament, es produeix un eixamplament del diàmetre que depèn de la fondària del porus. Es formen amb el temps porus amb formes còniques. D'altra banda, es pot arribar a un punt en que l'eixamplament és tan gran que els porus s'acaben ajuntant. Quan la velocitat de creixement de la capa porosa s'igual a la velocitat de dissolució, s'arriba al gruix màxim de la capa que es pot assolir per a aquell procés d'anoditzat. Com que la velocitat de dissolució depèn del poder d'atac de l'electròlit, el gruix màxim està força determinat per la temperatura del bany i la concentració de l'electròlit. No obstant, aquesta etapa normalment mai s'arriba a assolir en condicions normals d'anoditzat.

El mecanisme anterior és vàlid per a processos d'anoditzat realitzats en dissolució àcida. Aquesta interpretació del mecanisme ha estat plantejada per a un procés en control de voltatge, però també es pot aplicar el mateix mecanisme quan es treballa en control de corrent. En aquest cas, la corba voltatge - temps té una forma invertida a la mostrada a la figura 1.7. Aquest mecanisme explica perquè el doble anoditzat [128, 141-145] i la nanoimpressió [146-154] funcionen a l'hora de fixar la posició de nucleació dels porus, però no explica per què es produeix el fenomen de l'auto-ordenació dels porus segons un empaquetament hexagonal [155-159]. D'altra banda, les proves experimentals mostren una dependència lineal entre la distància entre porus (d_{int}) i el voltatge aplicat. Els estudis indiquen que els processos d'anoditzat auto-ordenats compleixen tots aquesta relació, amb una constant de proporcionalitat igual a $2.5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ [138]. En condicions no auto-ordenades la relació també es manté en un ampli rang de valors de voltatge [123]. La interpretació d'aquesta relació es senzilla, si es té en compte que en augmentar el voltatge, augmenta el camp elèctric generat al fons del porus, el que produeix un increment de la dissolució localitzada de l'òxid, abastant un àrea més gran i formant porus i cel·les més grans.

1.9. El fenomen de l'auto-ordenació

Una de les propietats més interessants que mostren les capes d'anoditzat és la capacitat d'auto-ordenació de les cel·les. En unes determinades condicions existeix una tendència natural a l'ordenació segons l'estructura de la figura 1.6. En cas contrari, només s'obté un grau d'ordenació de primer ordre, és a dir, el que només afecta a les cel·les veïnes. En aquestes condicions particulars es poden arribar a obtenir estructures amb elevada ordenació, si es controlen adequadament les condicions de preparació. De forma natural l'ordenació mai s'estén més enllà d'unes quantes desenes de microns com a màxim, de manera que es forma una estructura organitzada en dominis d'ordenació. Existeixen molts d'estudis que analitzen aquest fenomen [129, 132, 142, 144, 160-166]. A la taula 1.3 ja s'han mostrat les condicions de voltatge òptimes per als diferents tipus de bany més comuns, on l'ordenació és màxima. L'auto-ordenació és un procés complex, s'ha trobat que per a cada tipus de bany només es produeix en un rang limitat de voltatge, normalment alt i proper al punt de ruptura dielèctrica de la capa.

Certs estudis assenyalen el volum d'expansió com a la força conductora de l'auto-ordenació [132, 161, 167-170]. El volum d'expansió és un paràmetre que mesura el grau d'estrès (tensions internes del material) que es genera pel fet que la densitat de l'òxid és superior a la de l'alumini ($\sim 4.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respecte $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Quan el creixement de la capa és ràpid (alt voltatge), les cel·les tendeixen a ordenar-se de la manera més compacta, seguint l'estructura empacada hexagonal per compensar el volum d'expansió. Altres autors relacionen aquest fenomen amb les interaccions de repulsió entre els camps elèctrics que es produeixen entre porus veïns, provocant l'ordenació més compacta possible [128, 132, 158, 163, 171-173] o estableixen la regla del 10 % de porositat com a mètode de control [174]. A més alt voltatge, les interaccions són més fortes i més s'ordena l'estructura. Un altre factor a considerar és la puresa de l'alumini emprat. L'ordenació és un punt que s'analitza en aquesta tesi (capítol 3), on s'ha fet servir un alumini relativament pur (mínim 99.5 % Al), però amb una quantitat d'impureses encara notable. En general, es fa servir alumini de puresa superior al 99.999 % per negligir aquest efecte. En la tesi s'analitza la viabilitat d'aquest tipus d'alumini de més baixa qualitat per a la fabricació de nanomaterials, ja que la diferència de preu és elevada (entre 4000 i 8000 vegades més econòmic segons la font consultada) i permetria un abaratiment notable del procés.

L'auto-ordenació és un procés temporal, que es desenvolupa al llarg del procés d'anoditzat [155, 156, 164, 166]. Com a norma general, més temps suposa millors estructures. En les etapes inicials de formació de la capa, el grau d'ordenació és bastant pobre. A mesura que avança el procés d'anoditzat, i si s'apliquen les condicions correctes, les cel·les tendeixen a distribuir-se segons l'estructura de rusc d'abella. En conseqüència, la capa presenta una desordenació inicial que disminueix a l'endinsar-se més en l'estructura. La caracterització *on-top* (des de dalt, cara externa

de la membrana) i *on-bottom* (des de baix, cara interna de la membrana) és un punt important a l'hora d'analitzar el grau d'ordenació d'una capa. Per tal d'obtenir capes ordenades a través de tota la seva secció s'ha de recórrer a la nanotexturació de la superfície d'alumini, i actualment existeixen dues maneres d'aconseguir-ho: el procés del doble anoditzat i la nanoimpressió.

Masuda i Fukuda [141] van ser els primers a trobar que, després de realitzar un primer anoditzat, la capa d'alúmina formada deixava un patró marcat sobre la superfície d'alumini, de manera que si s'eliminava aquesta capa mitjançant un atac químic selectiu sense afectar l'alumini inferior, s'obtenia un patró còpia negativa d'aquesta capa. Aquest alumini marcat nanomètricament es podia utilitzar a continuació per a generar una segona capa d'anoditzat. Es va observar que els nous porus tendien a formar-se en els punts definits per la nanotextura. El resultat era una segona capa porosa d'estructura molt més regular. Actualment aquest mètode s'empra de manera generalitzada en la fabricació de capes anòdiques d'elevat grau d'ordenació [128, 173, 175, 176]. En el capítol 3 s'analitza el funcionament d'aquest procés i les limitacions que presenta el patró generat a la superfície sobre l'estructura de la segona capa, així com l'efecte de les impureses.

Posteriorment es va determinar que aquest fenomen es produïa per una qüestió purament morfològica [131, 152, 177, 178]. Les depressions soscavades a la superfície actuaven de punts preferents a l'hora de formar-se els nous porus. Aquest fet va donar pas a l'alternativa de crear artificialment nanopatrons sobre la superfície a través de processos de nanoimpressió [146, 147, 151-154, 179]. Efectivament, es va demostrar que de la mateixa manera que el patró generat pel doble anoditzat guiava la nucleació dels porus, la nanotextura artificial també la induïa. D'aquesta manera no només es van obrir les portes a la fabricació de membranes amb una ordenació perfecta de llarg abast (monodomínis orientats fins a centenars de microns quadrats), sinó també a la generació de membranes amb empaquetaments de cel·la alternatius a la xarxa hexagonal: empaquetaments triangulars, quadrats, etc. [152, 154]. Bàsicament s'han desenvolupat tres mètodes per a la nanoimpressió de l'alumini: a través de les tècniques litogràfiques, la nanoestampació o la replicació electroquímica. La nanoestampació és la tècnica més comuna a causa de la seva senzillesa. Consisteix en clivellar l'alumini utilitzant un motlle fet amb un material més dur (SiC, Si₃N₄, Ni), que presenta sobre la superfície la imatge negativa del patró que es vol imprimir. Es creen d'aquesta manera nanoindentacions superficials a través de l'aplicació de pressió entre el motlle i l'alumini. Aquest és el mètode que s'ha fet servir en la producció de les membranes d'ordenació perfecta que s'han emprat al capítol 5 en la fabricació de nanotubs ordenats amb diàmetre modulable.

1.10. Preparació de nanoestructures 1D mitjançant l'alúmina anòdica

En aquesta tesi, la síntesi de nanofil·ls assistida per plantilla s'ha realitzat via deposició electroquímica de metalls a l'interior dels porus i la síntesi de nanotubs a través de la tècnica de deposició de capes atòmiques (ALD). En el cas de l'electrodeposició de nanofil·ls, la manca de conductivitat elèctrica al fons del porus obliga a la introducció d'una sèrie d'etapes prèvies de preparació per tal de tornar-la conductora i fer possible la deposició del metall. Actualment predomina una estratègia [61, 121, 180-183], esquematitzada a la figura 1.8. En aquest cas, primer s'elimina químicament l'alumini base sense afectar la membrana d'alúmina (I – atac amb àcid clorhídric catalitzat amb clorur de coure). A continuació, mitjançant un mètode químic (II – atac amb àcid fosfòric) o físic (III - atac per ió reactiu o RIE) s'elimina la capa barrera. Seguidament es diposita per bombardeig una capa metàl·lica conductora en una de les cares de la membrana (IV), normalment d'or, el que confereix la capacitat conductora al fons del porus.

En aquesta tesi s'ha optat per utilitzar un segon mètode alternatiu, menys comú i poc desenvolupat, però més pràctic experimentalment per la fàcil manipulació de les mostres i el menor nombre d'etapes involucrades, que es desenvolupa al capítol 4. El procés consisteix en la desestructuració *in situ* de la capa barrera per minimitzar la resistència al pas de corrent, el que permet utilitzar el sistema alumini – alúmina anòdica (Al/OAA) directament com a elèctrode (figura 1.9).

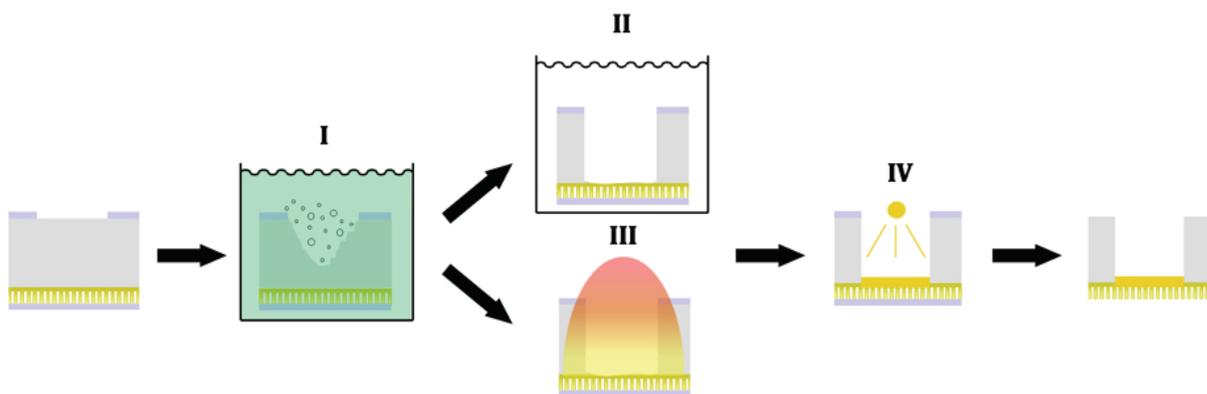


Figura 1.8. Representació esquemàtica del procés de preparació de membranes d'alúmina conductores sense alumini base.

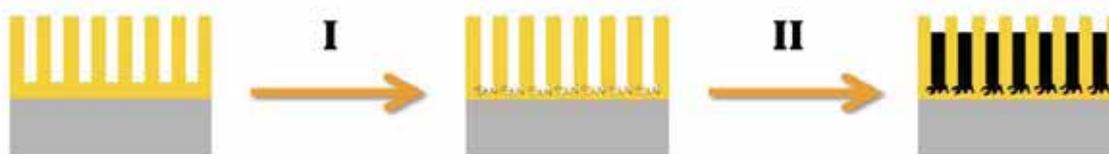


Figura 1.9. Representació esquemàtica del procés de preparació i utilització del sistema Al/OAA

Mitjançant un mètode electroquímic, es possible aconseguir una reducció significativa del gruix de la capa barrera sense necessitat d'eliminar l'alumini substrat (I). Si la reducció es realitza de manera controlada i és suficientment agressiva, es pot aconseguir dipositar metall directament al fons del porus mitjançant tècniques de deposició electroquímica (II). El nombre d'etapes involucrades és, doncs, molt més reduït, amb el conseqüent estalvi de temps, equipament (de fet, es fa servir el mateix equipament que per a l'anoditzat) i diners.

La fabricació de nanotubs mitjançant ALD és una tècnica poderosa, ja que no es necessita cap mena de preparació prèvia de les capes d'alúmina porosa i permet un control molt precís de la velocitat de formació de les estructures [184]. La ALD és una tècnica de deposició que es basa en sotmetre a la capa porosa a una sèrie de cicles d'adsorció de monocapes de diversos compostos en fase gasosa, els quals reaccionen entre ells per general el material desitjat *in situ* sobre les parets de l'alúmina. D'aquesta manera es formen els nanotubs, ja que les parets dels porus queden recobertes pel material. A la figura 1.10 s'esquematitzen les diverses etapes involucrades en un procés que implica dos reactius. El principal avantatge d'aquesta tècnica és que el procés transcorre capa atòmica a capa atòmica, amb el que es disposa d'un excepcional control del gruix del dipòsit. Existeixen gran quantitat de processos possibles que per ALD permeten obtenir una enorme diversitat de materials (C, Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , SiC, TiO_2 , Fe, Co, Ni, Cu, ZrO_2 , etc.) [184]. Per exemple, l'obtenció de nanotubs magnètics en aquesta tesi s'ha realitzat mitjançant la deposició per ALD de Fe_2O_3 i posterior reducció a Fe_3O_4 . En els capítols 2 i 5 es donen més detalls del procés i de com funciona.

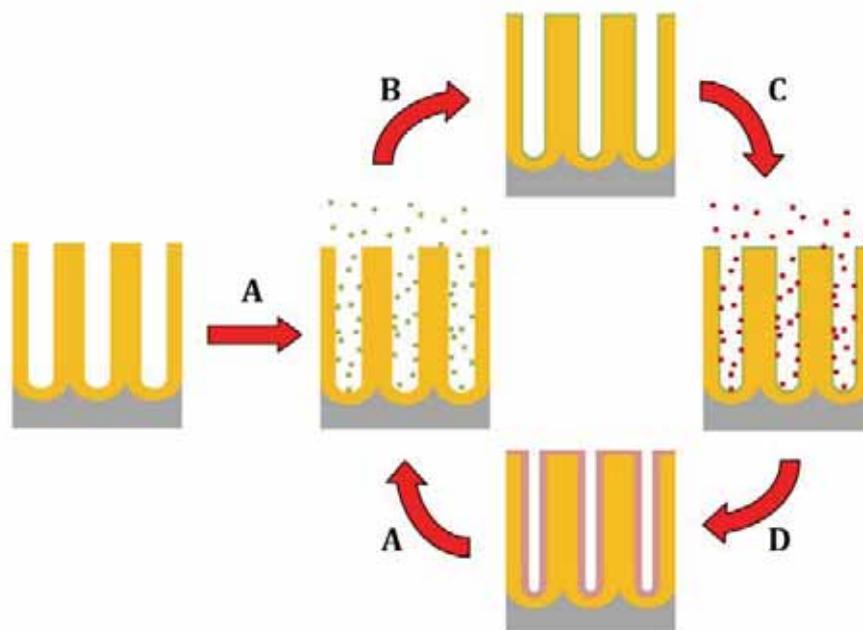


Figura 1.10. Etapes de deposició per ALD. A) introducció del primer reactiu i formació de la monocapa per adsorció. B) Eliminació de l'excés de reactiu introduït en l'etapa A. C) Introducció del segon reactiu i reacció superficial amb el reactiu adsorbit en l'etapa A per a la formació del material d'interès. D) Eliminació de l'excés de reactiu introduït en la etapa C.

1.11. Objectius

La tesi que aquí es presenta ha estat desenvolupada en el Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió (Electrodep) del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona i, durant una estància de sis mesos, en la Unitat de Materials Funcionals del *Institut für Angewandte Physik – Hamburg Universität*. El treball d'investigació es centra en l'estudi de les membranes d'alúmina porosa i la seva posterior utilització en la síntesi de nanomaterials 1D: nanofils i nanotubs. Comprèn, en primer lloc, l'anàlisi i optimització de les diferents etapes de preparació de les membranes amb l'objectiu d'assolir un alt coneixement, control i domini del procés d'anoditzat de l'alumini. L'estudi es focalitza en les etapes necessàries per a la fabricació dels nanofils i nanotubs. La preparació de les membranes segueix una estratègia diferent en funció del mètode que es vulgui fer servir per obtenir les nanoestructures, incorporant etapes addicionals en alguns dels casos. A continuació es detallen els objectius perseguits en el plantejament d'aquesta tesi.

- ❖ Disseny i optimització d'un sistema experimental adequat per a la realització del procés d'anoditzat de l'alumini amb elevat control de tots els paràmetres d'operació.

- ❖ Optimització del procés de pretractament de la mostra, tenint en compte que no es tracta d'un alumini d'elevada puresa (99.5 %). En especial es tractarà el tema del polit electroquímico com a mètode per a obtenir superfícies d'alta qualitat per al procés d'anoditzat.
- ❖ Estudi del procés del doble anoditzat per a l'obtenció de membranes ordenades d'alúmina en un bany d'àcid oxàlic. Anàlisi de la influència dels paràmetres més determinants del procés: el tipus de control electroquímico (corrent o voltatge), el bany i la temperatura. Extracció de conclusions sobre el mecanisme de formació de la capa d'anoditzat d'alúmina.
- ❖ Caracterització de les membranes d'alúmina mitjançant tècniques d'observació morfològica a diferents nivells i anàlisi cristal·logràfic.
- ❖ Disseny d'un procés alternatiu a l'eliminació química de la capa barrera amb l'objectiu de dipositar *in situ* a les membranes sense necessitat de treballar *free-standing*. Reducció de la capa barrera. Síntesi de nanofilis magnètics metàl·lics via deposició electroquímica polsant.
- ❖ Amb els coneixements anteriorment adquirits, desenvolupament d'un nou procés d'anoditzat que permeti la fabricació de membranes de porositat modulada: Combinació anoditzat dur i anoditzat normal. Disseny i optimització del procés. Nanoimpresió. Aplicació de les membranes en la fabricació de nanotubs magnètics via deposició de capes atòmiques. Estudi de les propietats magnètiques d'aquest nou tipus de pseudo-nanomaterials 1D.