

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 2

Metodologia Experimental

Metodologia Experimental

El desenvolupament del procediment experimental de preparació de membranes d'alúmina porosa aptes per a la fabricació de nanoestructures unidimensionals ha ocupat el cos central d'aquesta tesi. Els resultats obtinguts han estat en part publicats en diverses revistes científiques, els quals s'inclouen en els capítols corresponents. Per aquest motiu el present apartat només es dedica a donar una descripció detallada de tots els passos que conformen el procediment experimental sense entrar en detall en la discussió de mecanismes, influència de paràmetres o altres aspectes del procés. Es descriu en primer lloc el sistema d'anoditzat que s'ha desenvolupat a la Universitat de Barcelona i a continuació el sistema que s'ha utilitzat al Institut de Física Aplicada de la Universitat d'Hamburg per a la fabricació de membranes amb diàmetre de porus modulats.

El procés que aquí es detalla és el resultat final d'uns quants anys de recerca i lluita constant a l'hora de resoldre imprevistos o introduir millores al sistema, i per tant, representa només una metodologia final altament optimitzada. Des dels seus inicis el sistema ha evolucionat constantment, ja sigui a través de la introducció de noves etapes o petits canvis al procés existent per tal de millorar el control o la qualitat del procés. Aquestes modificacions no queden reflectides en el següent apartat i s'han de disculpar petites discrepàncies que es puguin trobar a les seccions experimentals dels articles a causa d'aquests canvis.

2.1. Preparació de membranes d'alúmina porosa en àcid oxàlic i electrodeposició de nanofil·ls de níquel

2.1.1. Consideracions prèvies sobre el material base

El metall emprat en aquest treball és un aliatge comercial d'alumini laminat de 0.7 mm de gruix subministrat per Alu-Stock, S.A. El nom comercial és PURALTOK 99,5-H24, que es denota EN AW-1050 segons els estàndards europeus CEN. Aquests tipus d'alumini tenen una puresa relativament elevada, comparat amb altres aliatges d'alumini (mínim Al 99.5%). La taula 2.1 presenta un llistat dels elements aleants més comuns d'aquest tipus d'aliatges, entre els que destaquen el ferro (màxim 0.40 %) i el

silici (màxim 0.25 %). Anàlisis morfològiques mitjançant microscòpia electrònica de rastreig acoblat a un espectròmetre d'energia dispersa (SEM-EDS) han permès determinar que aquests elements no es troben distribuïts homogèniament a l'alumini, sinó que s'agreguen formant compostos intermetàl·lics del tipus Al-Fe-Si, Al-Si o Al-Fe [185, 186], amb mides entre 1 i 5 μm . Aquest fet marca una diferència clau respecte l'alumini d'elevada puresa (>99.999 %) comunament utilitzat en la fabricació de membranes d'alúmina. De fet, aquesta tesi planteja el repte d'utilitzar aquest tipus d'alumini en lloc de l'alumini d'elevada puresa amb la intenció de reduir el cost del procés de manera significativa, tal i com s'ha comentat a la introducció. Per aquest motiu, el comportament d'aquests compostos durant el procés, l'efecte que exerceixen en l'estructura de les membranes d'alúmina i la minimització d'aquest efecte ocupen una part de la investigació que aquí es presenta, els resultats de la qual es presenten en el capítol corresponent.

Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
> 99.5	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05

Taula 2.1. Composició percentual en massa màxima típica d'un aliatge d'alumini EN AW-1050

El control de l'àrea de les mostres utilitzades és un punt important a l'hora d'obtenir reproductibilitat en els experiments realitzats, ja que alguns dels passos i assaigs electroquímics involucren l'aplicació d'un corrent elèctric. Una àrea ben fixada, encara que es tracti de l'àrea geomètrica, permetrà determinar i controlar la densitat de corrent aplicada. Per aquest motiu, l'àrea de les mostres s'ha mesurat amb peu de rei amb una precisió en longitud de ± 0.5 mm. Per a l'estudi inicial del procés d'anoditzat s'han preparat mostres mitjançant tall mecànic consistents en tires d'alumini de 27 mm x 125 mm amb un àrea total exposada de 14.6 ± 0.5 cm² (inclou les dues cares), definida mitjançant una màscara de resina resistent a dissolucions químiques agressives. El nom comercial d'aquesta resina és *Turko Mask 522 Yellow* i consisteix en un copolímer d'estirè i butadiè. En una segona etapa es va canviar l'àrea i la geometria de les peces per tal de poder fabricar d'una sola tirada tres mostres anoditzades. La peça consta de tres tires paral·leles cadascuna de 6.5 mm x 55 mm amb un àrea total exposada de 21 ± 1 cm² (inclou les dues cares), les quals posteriorment es poden separar i manipular independentment.

2.1.2. Preparació de la superfície d'alumini

L'objectiu del següent tractament és obtenir una superfície de molt baixa rugositat (de l'ordre dels nanòmetres) i elevada reproductibilitat, minimitzant alhora el nombre de defectes superficials. També es busca eliminar l'òxid d'alumini que de manera natural passiva el metall.

2.1.2.1. Desgreixatge

S'utilitza un desgreixant industrial lleugerament alcalí específic per a alumini (Metex T5-40A). La dissolució es prepara amb aigua desionitzada. La mostra d'alumini s'introdueix en la dissolució agitada vigorosament i escalfada a 55 °C durant 3 minuts (figura 2.1). Finalitzat el desgreixatge, la peça s'esbandeix abundantment amb aigua desionitzada.



Figura 2.1 Sistema experimental utilitzat pel desgreixatge (1), el decapatge alcalí (2) i el decapatge àcid (3).

2.1.2.2. Decapatge alcalí

La superfície de l'alumini s'ataca químicament amb una dissolució de sosa càustica (NaOH) i gluconat sòdic a 55 °C. Tant el gluconat sòdic com el NaOH són de qualitat PRS i s'ha emprat aigua desionitzada per preparar la dissolució. La peça d'alumini es decapa durant 2 minuts sota agitació intensa (figura 2.1). S'esbandeix amb força aigua desionitzada i es finalitza amb un esbandit amb aigua milli-Q®.

2.1.2.3. Decapatge àcid

Es realitza en una dissolució d'àcid nítric (HNO_3) preparada a partir d'àcid nítric concentrat (HNO_3 65%) qualitat PA i aigua milli-Q®, a temperatura ambient i amb agitació suau (figura 2.1). Finalitzat el decapatge, s'esbandeix amb aigua milli-Q® i s'asseca a l'aire.

2.1.2.4. Polit electroquímic

L'electropolit (polit electroquímic o polit electrolític) és un procés que s'utilitza per a disminuir la rugositat d'una superfície. El procés es basa en l'aplicació d'un corrent elèctric anòdic a l'alumini, forçant la seva oxidació, de manera similar a l'anoditzat. En aquest cas, però, les condicions químiques del bany no permeten la formació de l'òxid d'alumini, sinó que es forma una capa viscosa de productes de la dissolució, la qual es va difonent lentament en el bany electrolític. Aquesta capa és la responsable de l'efecte anivellador d'aquest procés a causa de les seves característiques. La seva major resistència al pas de corrent elèctric (en forma de corrent iònic) es combina amb el fet que el seu gruix no és constant, sent superior en els valls que en els pics. Aquest fet origina que la densitat de corrent als pics sigui més alta, conduint a la seva dissolució preferencial (figura 2.2). La temperatura, les condicions hidrodinàmiques i la composició del bany tenen una gran influència en les propietats de la capa viscosa i cal optimitzar minuciosament tots els paràmetres del procés.

El polit electroquímic s'efectua en una dissolució mixta d'àcids concentrats en calent ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{SO}_4$ 60:40) que conté una petita quantitat de sulfat d'alumini, 0.65 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Els productes que s'han fet servir per preparar la dissolució són de qualitat PA (H_3PO_4 85%, H_2SO_4 95-98% i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$).

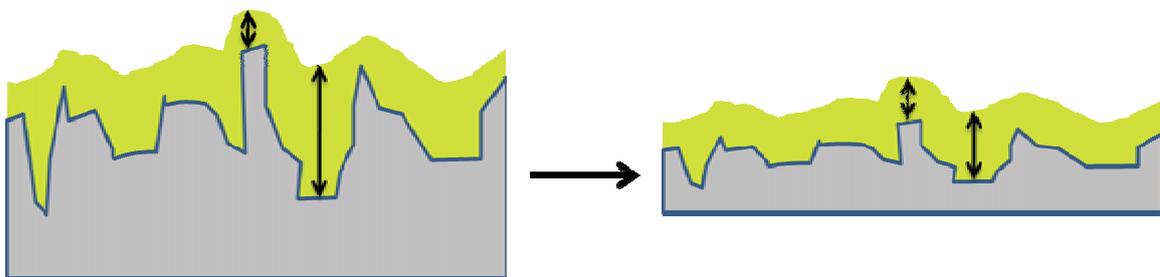


Figura 2.2. Representació esquemàtica del principi del polit electroquímic.

La forma de preparació de la dissolució té un efecte important en quant a la reproductibilitat del procés. Per aquest motiu s'ha establert un protocol de

preparació: barreja dels àcids i escalfament fins a uns 100 – 120 °C; addició del sulfat d'alumini i agitació en calent fins completa dissolució del sòlid; repòs fins a temperatura ambient; traspàs a la cel·la d'electropolit i aclimatació del sistema a la nova dissolució mitjançant cicles d'escalfament – refredament a la mateixa cel·la amb els càtodes submergits i l'agitació per aire activada.

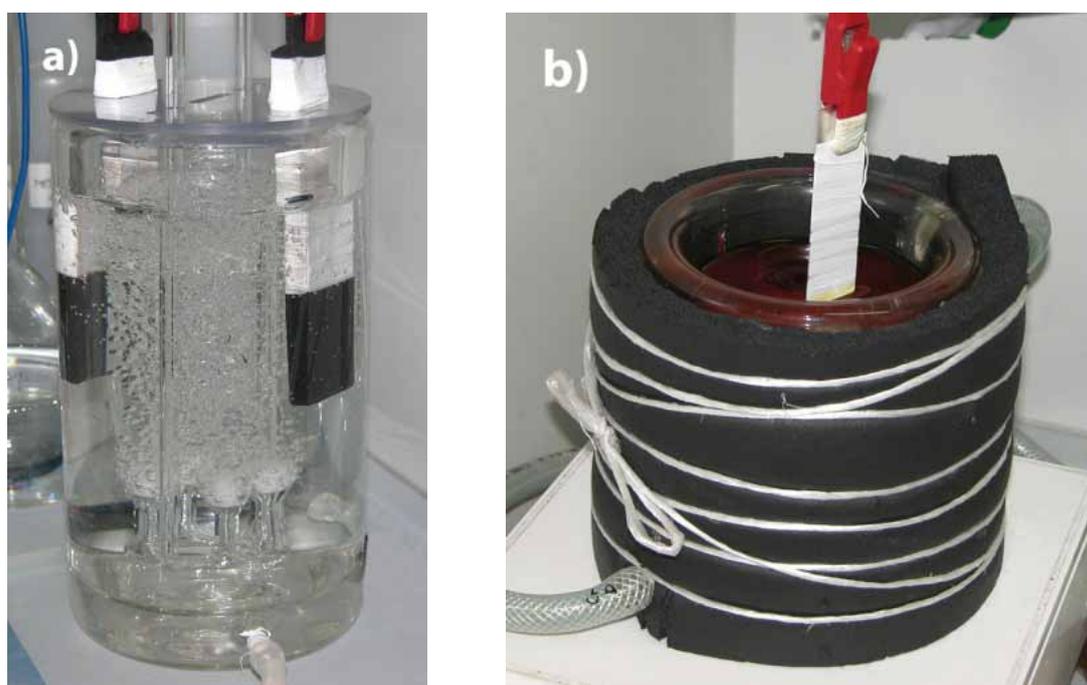


Figura 2.3. Sistemes experimentals per al a) polit electroquímic; b) decapatge àcid

El procés es realitza en una cel·la amb camisa que conté uns 1500 mL de dissolució (figura 2.3). Els càtodes són dues barres de grafit (3 cm x 1 cm x 6 cm) enfrontades a una distància de 6 cm, amb un àrea total submergida de 100 cm². La mostra d'alumini s'introdueix al centre, a 3 cm de separació de cada càtode. La relació entre l'àrea del càtode i l'àrea del ànode és de 5 a 7 per evitar un col·lapse del càtode en la capacitat d'acceptació de corrent elèctric. La ràtio volum de dissolució – àrea anòdica es troba entre 70 i 100. És important que aquest paràmetre tingui un valor elevat ja que la reacció d'oxidació de l'alumini és força exotèrmica. També cal que el sistema tingui una bona capacitat d'eliminació de la calor generada durant la reacció per tal d'evitar sobreescalfaments de l'electròlit i perdre el control del procés. La dissolució s'escalfa a 77.5 °C, encara que durant el procés pot ascendir fins a 82 °C. Un altre factor a tenir en compte és la hidrodinàmica de la cel·la. En aquest experimental s'ha fet servir un sistema d'agitació per aire. Quatre sortides d'aire col·locades a la base de la cel·la generen bombolles d'aire relativament petites mitjançant una sortida de vidre fritat. La quantitat de bombolles es controla a través d'una bomba d'aire regulable. Les sortides estan situades de tal manera que la mostra queda envoltada simètricament

per les quatre columnes de bombolles. El flux d'aire genera la suficient agitació de la superfície i alhora ajuda a eliminar part de la calor generada, ja que l'aire s'injecta en fred. La hidrodinàmica és un dels factors més importants a fi i efecte de tenir un procés controlat.

L'oxidació del metall es força aplicant una densitat de corrent anòdica constant respecte l'alumini ($190 - 210 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) durant 10 minuts. Després d'uns primers minuts, el voltatge enregistrat s'estabilitza entre 19 i 22 V, en funció de la intensitat d'agitació. Aquest voltatge es pren com a indicador de que el procés funciona, ja que es considera que pràcticament correspon a la caiguda de tensió a la capa viscosa. D'altra banda, per afavorir la formació inicial de la capa, el procés s'inicia recorrent a una rampa de corrent que arriba fins a $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a raó de $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. El voltatge augmenta en conseqüència a mesura que augmenta el gruix de la capa. Quan s'assoleixen els 19 – 22 V, es redueix el corrent elèctric fins el rang indicat, aconseguint el voltatge d'estabilització adequat (associat al gruix òptim de la capa viscosa). Un cop finalitza el procés d'electropolit, la peça s'esbandeix amb abundant aigua milli-Q®.

2.1.2.5. Decapatge àcid

Es realitza per eliminar els òxids presents a la superfície després de l'electropolit. S'utilitza una dissolució de H_3PO_4 3.5% (v/v) i CrO_3 2% (p/p) que s'ha preparat amb reactius H_3PO_4 85%, CrO_3 PA i aigua milli-Q®. La dissolució es porta a 55 °C i s'agita vigorosament (figura 2.3). S'esbandeix en aigua milli-Q® primer i es comença immediatament l'anoditzat.

2.1.3. Anoditzat d'alumini

La cel·la d'anoditzat (figura 2.4b) és un vas amb camisa amb una capacitat de 1500 mL de dissolució. La cel·la està recoberta per un material que l'aïlla tèrmicament (figura 2.4a) per tal de mantenir un millor control de la temperatura del sistema. El càtode és un cilindre de plom de 6 cm de diàmetre i 8 cm d'alçada. La peça d'alumini (ànode) es col·loca al seu interior. L'àrea geomètrica total del càtode a l'interior és de 150 cm^2 , amb una relació entre les àrees del càtode i de l'ànode entre 7.5 i 10. La ràtio entre el volum de dissolució i l'àrea de l'ànode és la mateixa que la definida a l'electropolit. La dissolució s'agita vigorosament amb aire per tal d'eliminar ràpidament la calor de la superfície de l'alumini. Es col·loquen dues sortides de vidre fritat a la base de la cel·la per aconseguir bombolles d'aire petites.

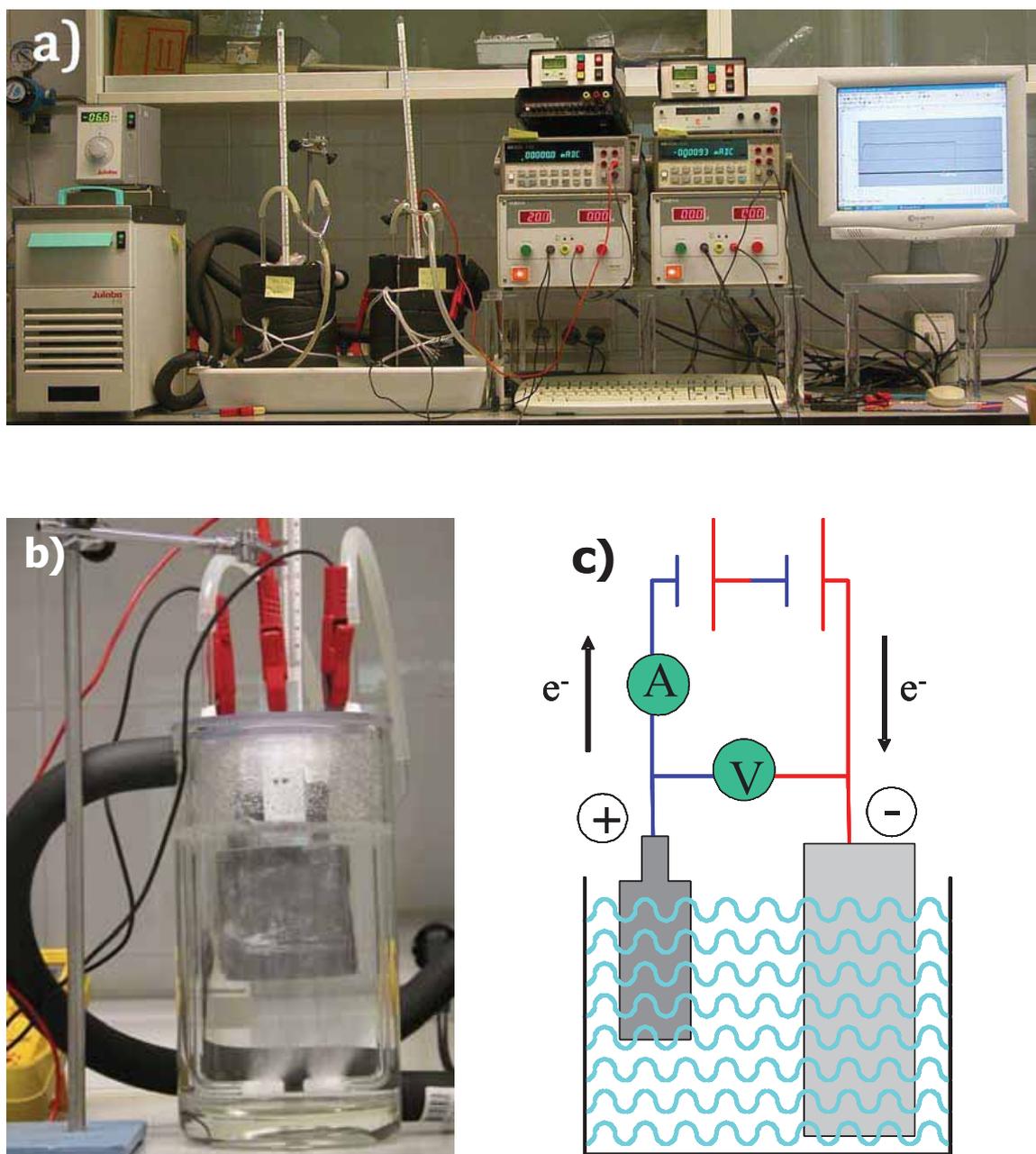


Figura 2.4. a) Sistema d'anoditzat; b) Cel·la d'anoditzat; c) Esquema del sistema de control de l'anoditzat

El control de la intensitat de corrent elèctric i el voltatge es realitza mitjançant dos multímetres (HP 34401A). Un es connecta en sèrie entre l'ànode i el pol positiu de la font de corrent pel control de la intensitat, l'altre en paral·lel a les sortides dels elèctrodes per al control del voltatge. El seguiment dels paràmetres es realitza a través d'ordinador mitjançant el programa informàtic *Intuilink*. La temperatura es regula amb un criòstat que permet treballar amb una estabilitat tèrmica de ± 0.2 °C entre -10 i 30 °C. La font de corrent emprada (*Grelco GE2501DVG*) permet aplicar fins a 250 V_{cc} i 1 A, tant en control galvanostàtic com potenciostàtic.

L'anoditzat es realitza immediatament després del pretractament de l'alumini en una dissolució d'àcid oxàlic que s'ha preparat amb $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PA i aigua milli-Q®. Acabat l'anoditzat, la peça s'esbandeix amb aigua milli-Q®, s'asseca a l'aire i es guarda en un dessecador amb gel de sílice sota buit.

2.1.4. Eliminació selectiva de l'alúmina

La dissolució de crom(VI) en àcid fosfòric, H_3PO_4 3.5 % (v/v) CrO_3 2% (p/p), a 55 °C permet un atac químic de l'alúmina selectiu. La cinètica de dissolució de l'òxid en aquest bany és força superior a la de l'alumini, de manera que si s'optimitza el temps, es pot extreure tot l'òxid sense afectar l'estructura de l'alúmina. L'atac s'efectua submergint la mostra en la dissolució calenta i amb agitació intensa un temps mínim seleccionat depenent del gruix de la capa d'alúmina (figura 2.3b).

2.1.5. Procés d'aprimament de la capa barrera

L'aprimament de la capa barrera es duu a terme fent servir el mateix muntatge experimental que l'anoditzat, però en condicions diferents. D'altra banda, com que el procés requereix l'aplicació d'un senyal de corrent variable amb el temps, es fa servir una font de corrent controlable ES 075-2 (*Delta Elektronika*) per ordinador mitjançant el programa informàtic *Labview*.

2.1.6. Electrodeposició de nanofils

2.1.6.1. Nanofils de níquel

En l'electrodeposició de níquel s'ha fet servir un bany *Watts* amb la composició següent: $240 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$, tots productes de qualitat PA i aigua mili-Q® com a dissolvent. El pH de preparació és 3.0, en principi poc compatible amb les membranes d'alúmina. De tota manera, no s'ha detectat cap efecte d'eixamplament de porus, al menys per a processos d'electrodeposició inferiors a dues hores. La deposició s'ha realitzat mitjançant una tècnica polsant combinada, el senyal de la qual va ser proposat a [187]. Aquest senyal s'ha optimitzat per a les membranes d'alúmina preparades segons la metodologia descrita anteriorment. Aquest senyal consta d'una sèrie de tres polsos, cadascun amb una funció determinada i necessària per a que el creixement dels nanofils dins dels porus es produeixi homogèniament (figura 2.5).

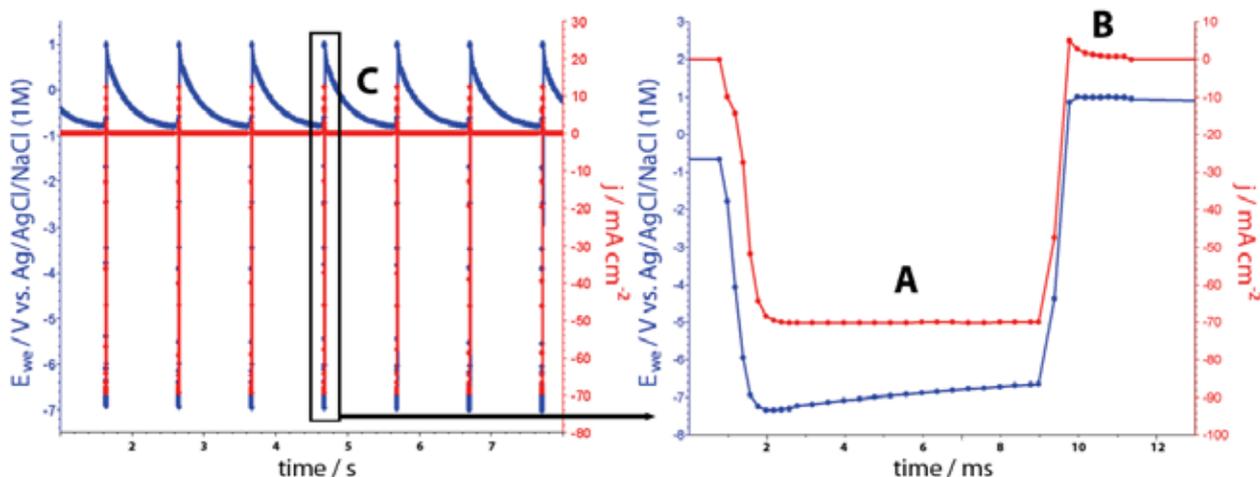


Figura 2.5. Senyal polsant aplicat en l'electrodeposició de níquel en bany *Watts*.

A - Pols catòdic galvanostàtic de 8 ms a $-70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

B - Pols anòdic potencioestàtic a $+1 \text{ V}$ vs referència durant 2 ms

C - Etapa amb el sistema a circuit obert d'un segon de durada

El pols A força la deposició dels cations de níquel a les proximitats de la interfase metall – dissolució (figura 2.6). El pols B facilita la descàrrega de la capa barrera, aprimada però no eliminada durant el procés d'aprimament de la capa barrera. La capa barrera es carrega durant el pols A ja que l'alúmina es comporta com un condensador amb una certa capacitat d'acumular càrrega (figura 2.6). En treure la càrrega durant el pols B (es detecta un corrent capacitatiu positiu) es facilita la difusió del níquel cap a la interfase durant l'etapa C (figura 2.6), minimitzant la formació d'hidrogen durant el pols A, procés paral·lel i competitiu a la deposició del níquel.

La cel·la d'electrodeposició (figura 2.7) conté 200 mL de bany *Watts*. S'ha fet servir una xarxa cilíndrica de titani revestida amb òxid d'iridi i altres òxids metàl·lics (*Magneto Special Anodes B.V.*) com a elèctrode auxiliar (*Counter electrode* o CE), un tipus d'elèctrodes coneguts com a elèctrodes dimensionalment estables o DSA, i un elèctrode de referència (*Reference Electrode* o RE) de Ag/AgCl/NaCl (1M) amb $E_{\text{ref}} = +0.222 \text{ V vs. SHE}$ (elèctrode estàndard d'hidrogen). L'àrea de la mostra d'alúmina (elèctrode de treball, *working electrode* o WE) s'ha reduït a $7.2 \pm 0.6 \text{ cm}^2$. La relació volum de dissolució – àrea de l'ànode es troba entre 25 i 30 i la ràtio entre les àrees del càtode i de l'ànode és de 15 - 20. La dissolució s'agita lleugerament amb un nucli magnètic. Es treballa a temperatura ambient ($\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$). El senyal polsant s'ha aplicat mitjançant un potencioestat VSP de la marca *Bio-Logic, S.A.* amb amplificador de corrent acoblat i segons el protocol "Oscil·lació de Corrent Elèctric amb Limitació de

Potencial 3'' (GCPL3) del programa informàtic per al control de potenciostats *EC-Lab* v9.54.

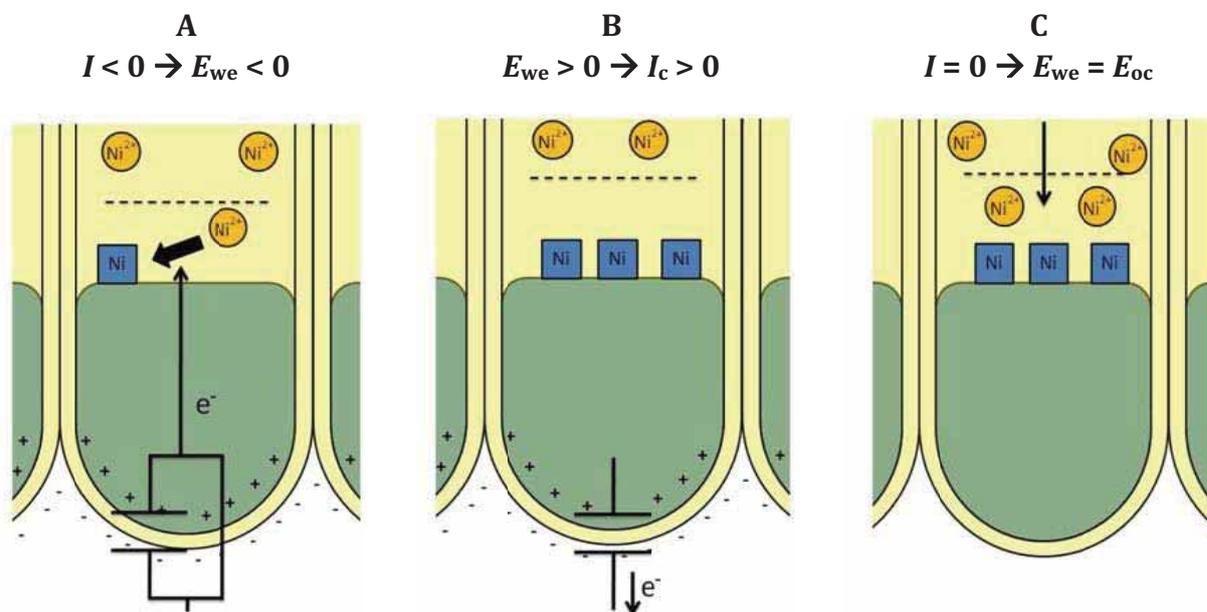


Figura 2.6. Esquema dels processos que tenen lloc durant les diverses etapes de la sèrie de polsos A - C. I \equiv intensitat de corrent total; I_c \equiv intensitat de corrent capacitativa; E_{we} \equiv potencial de l'elèctrode de treball; E_{oc} \equiv potencial de circuit obert.

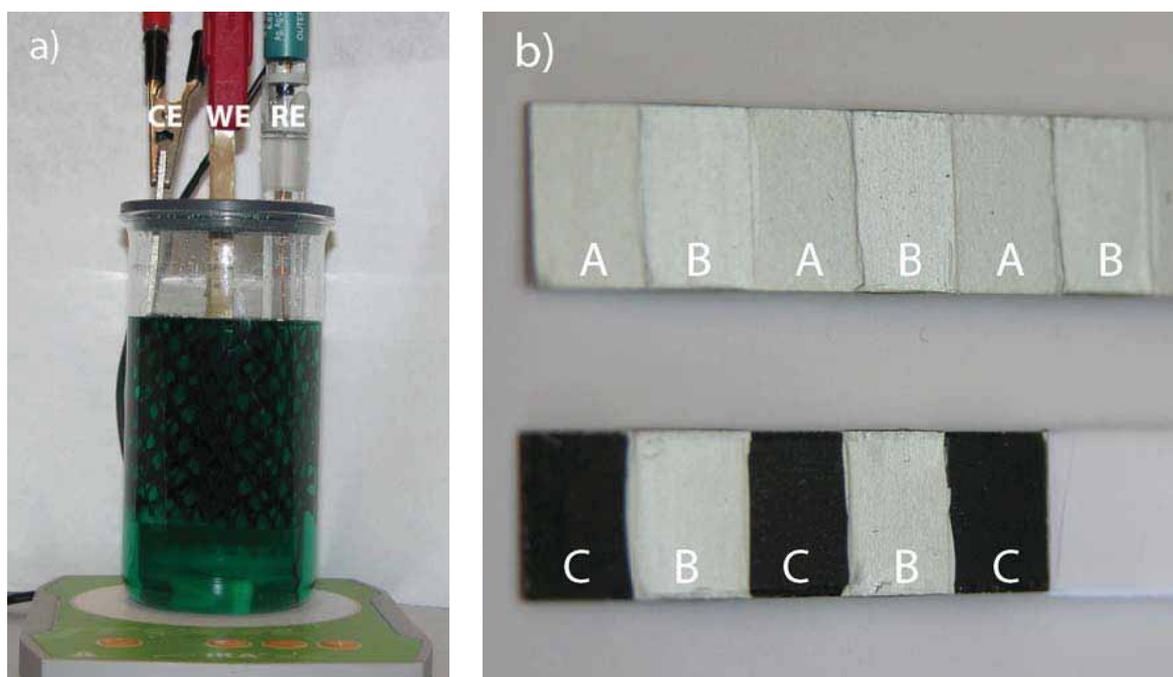


Figura 2.7. a) Sistema experimental per a l'electrodeposició del níquel on s'indica la posició dels elèctrodes auxiliar (CE), de treball (WE) i de referència (RE); b) Mostres d'alumini A \equiv després d'anoditzar en àcid oxàlic i aprimament de la capa barrera, B \equiv equivalent a A però amb una capa de laca protectora, C \equiv després de l'electrodeposició de níquel.

2.1.6.2. Nanofils de cobalt, or i plata

La taula 2.2 resumeix els diferents banys que s'han assajat en l'electrodeposició polsant de cobalt, or i plata. S'ha fet servir el mateix muntatge experimental i equips que en el cas del níquel.

Co	Co	Au/Co	Au	Ag
CoSO ₄ ·7H ₂ O	Co(NH ₂ SO ₃) ₂	Auruna® 311	KAu(CN) ₂	AgNO ₃
300 g·L ⁻¹	1 ó 2 M	4 g·L ⁻¹ Au	50 g·L ⁻¹	0.5 M
CoCl ₂ ·6H ₂ O			K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	KNO ₃
45 g·L ⁻¹			70 g·L ⁻¹	1 M
H ₃ BO ₃				
40 g·L ⁻¹				
pH = 2.4	pH = 4 – 6	pH = 3	pH = 7	pH = 6 – 7
T _{amb}	T _{amb}	40 °C	60 °C	T _{amb}

Taula 2.2. Banys utilitzats en la deposició de cobalt, or i plata a través del sistema Al/OAA

2.1.7. Caracterització de les membranes d'alúmina porosa i els nanofils

2.1.7.1. Tècniques de microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

L'estudi morfològic de les capes d'alúmina en les diferents etapes del procés s'ha realitzat en gran part mitjançant un microscopi electrònic de rastreig d'emissió de camp (FE-SEM) de la marca *Hitachi*, model *H-4100FE*. L'equip consta d'un canó d'emissió per efecte de camp, de càtode fred, amb una resolució de 1.5 nm, assolint fins a 200.000 augments.

La falta de conductivitat elèctrica de les mostres d'alúmina ha fet necessària la deposició d'una fina capa de carboni (inferior a la desena de nanòmetre) per evaporació per arc elèctric de grafit. D'aquesta manera es minimitzen els problemes

que l'acumulació de càrrega electrostàtica a la superfície de la mostra generen a l'hora d'adquirir imatge.

D'altra banda, en mostres d'alumini sense capa d'alúmina o membranes amb níquel dipositat al seu interior no ha estat necessari recobrir amb carboni. De fet, en el cas de l'observació dels nanofils de níquel inserits en la membrana, la seva observació i localització era més senzilla sense aquest recobriment degut a l'elevat contrast entre la part conductora (el níquel) i la no conductora (l'alúmina).

A partir de les imatges en superfície de l'alúmina porosa i utilitzant el programa informàtic *Digital Micrograph* i el programa de gràfics i tractament de dades *Origin* s'han realitzat les mesures de densitat i diàmetre de porus mitjançant un procediment estadístic, a partir de les quals s'ha calculat un valor promig de la distància entre porus (d_{int}).

2.1.7.2. Tècniques nanomètriques: Microscòpia de forces atòmiques (AFM)

L'anàlisi morfològica d'algunes mostres s'ha realitzat utilitzant un microscopi de forces atòmiques, especialment en l'estudi de la nanotextura generada sobre l'alumini pel procés d'anoditzat, després d'eliminar la capa d'alúmina formada. El microscopi utilitzat és un *Extended Multimode* amb electrònica de control *Nanoscope IIIA*, de la marca *Veeco*. S'han fet servir puntes de silici recobertes per a l'obtenció d'imatges en mode dinàmic (*tapping*[®]).

2.1.7.3. Interferometria de llum blanca (WLI)

La interferometria de llum blanca és una tècnica que permet l'obtenció d'imatges de morfologia superficials a una escala superior a l'AFM, mitjançant l'anàlisi de les interferències que la llum produeix sobre una superfície no plana. Aquesta tècnica s'ha fet servir en l'optimització del procés de pretractament de l'alumini, per estudiar l'evolució de la rugositat i la presència de partícules intermetàl·liques a la superfície. En aquest treball d'investigació s'ha fet servir un microscopi *New View 100*, de la marca *Zygo*.

2.1.7.4. Tècniques de microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

L'anàlisi morfològica dels nanofils de níquel s'ha realitzat en un microscopi electrònic de transmissió d'alta resolució *Hitachi 800MT* amb cambra *Multiscan* de *Gatan*. Els

nanofils en primer lloc han estat alliberats de la matriu d'alúmina mitjançant una dissolució de crom, que ha eliminat selectivament l'òxid sense afectar els nanofils de níquel. La composició de la dissolució és H_3PO_4 3.5% (v/v) CrO_3 2% (p/p) i l'atac s'ha realitzat a temperatura ambient durant 24 hores. L'ús d'ultrasons ha facilitat la dispersió dels nanofils, els quals s'han separat de la dissolució per centrifugació, rentat amb aigua milli-Q® i guardat en isopropanol fins al moment de l'observació.

2.2. Fabricació de membranes d'alúmina altament ordenades amb diàmetre de porus modulats i la seva aplicació en la síntesi de nanotubs de magnetita

El procediment que es descriurà a continuació detalla tots els passos necessaris (després d'optimització) per a la fabricació de les membranes descrites al capítol 5 de la tesi. La fabricació de membranes amb porus de diàmetre modulats es fonamenta en la utilització de dos tipus de processos d'anoditzat diferents que, tot i que concorden en la distància entre porus que produeixen, els porus que es generen presenten diàmetre diferent. En un llenguatge més tècnic es diu que la porositat de les membranes generades en cada procés és diferent. Aquests processos es denominen anoditzar dur i suau, de menys a més porositat, i les condicions de treball són totalment diferents. Per tal de poder aconseguir que aquest efecte de modulació es propagui amb un cert grau de control, i per a una millor realització i senzillesa dels posteriors estudis de magnetisme de les nanoestructures fabricades, es recomana treballar amb membranes d'alúmina d'elevada ordenació, és a dir, amb un únic domini d'ordenació, fet que només es pot aconseguir a través d'una nanotexturació controlada de l'alumini mitjançant la nanoimpressió. El sistema experimental és totalment diferent al utilitzat en la fabricació dels elèctrodes alumini - alúmina per a la producció dels nanofils de níquel descrit anteriorment.

2.2.1. Consideracions prèvies del material base

En aquest cas, el requeriment de l'elevada ordenació obliga a la utilització d'alumini d'alt grau de puresa (99.999 %). S'han fet servir unes làmines d'aquest material de 0.7 mm de gruix de la casa *Goodfellow*, retallades en xips quadrats de 2 cm x 2 cm. De tota manera, l'àrea exposada al procés és la definida per un cercle de radi 0.5 cm ($0.80 \pm 0.15 \text{ cm}^2$).

2.2.2. Polit electroquímic

Es porta a terme en una dissolució d'àcid perclòric 60 % (HClO_4) diluït en etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en proporció 1:4, sota un voltatge de +20 V (control potenciostàtic) durant 3 minuts i agitant la dissolució amb un sistema d'hèlix de tefló que roten per acció d'un motor. Es treballa a temperatura ambient i es fa servir un fil de platí com a càtode. La figura 2.8 mostra un esquema de la cel·la utilitzada.

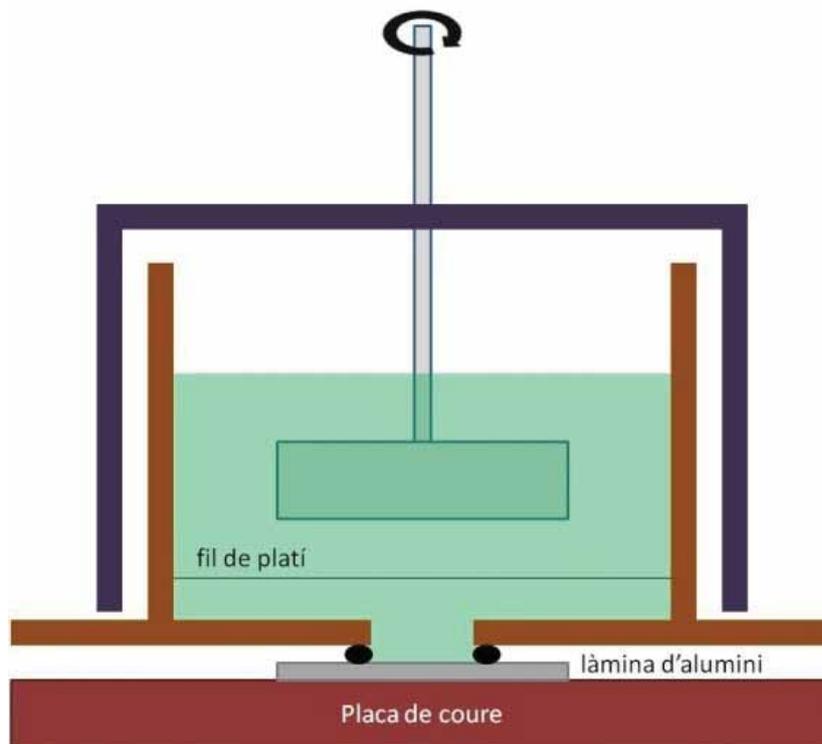


Figura 2.8. Esquema del sistema utilitzat en l'electropolit de l'alumini en àcid perclòric.

2.2.3. Nanoimpressió

Consisteix en marcar sobre la superfície d'alumini un patró definit de cavitats nanomètriques. Per a tal fi, s'ha utilitzat una plantilla de piràmides nanomètriques de Si_3N_4 distribuïdes segons un empaquetament hexagonal (imitant l'estructura ordenada de l'alúmina porosa) sobre una oblia de silici, la qual es va preparar mitjançant litografia interferomètrica. La separació entre pics és de 235 nm (figura 2.9). La nanoimpressió es realitza amb una premsa hidràulica sota una pressió de 9 tones $\cdot\text{mm}^{-2}$.

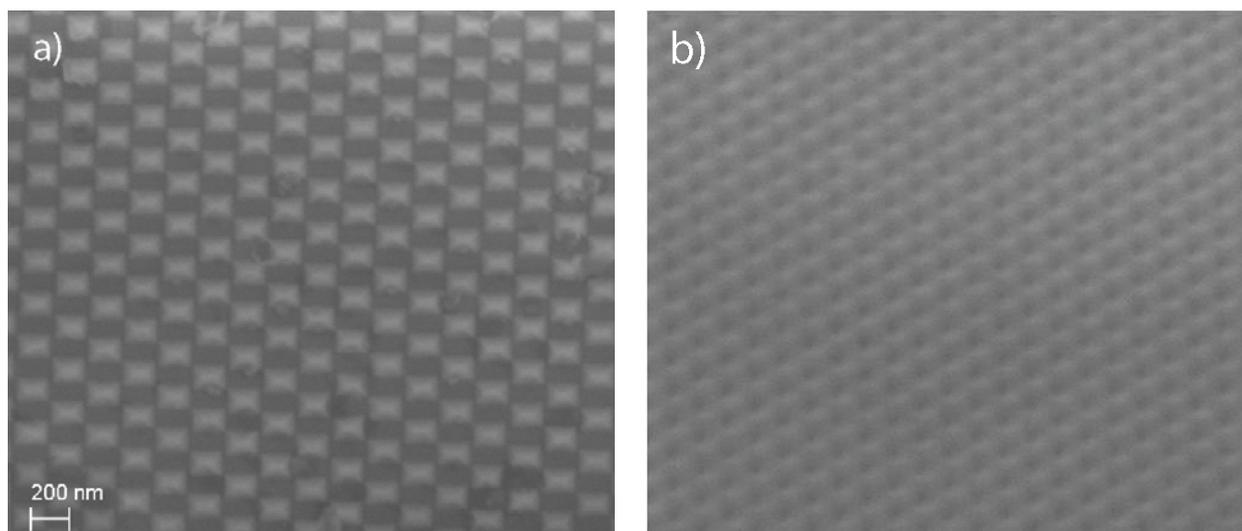


Figura 2.9. Imatges de SEM de a) la nanoplantilla utilitzada per al procés de nanoimpressió de l'alumini; b) la superfície de l'alumini després de la nanoimpressió.

2.2.4. Anoditzat suau i anoditzat dur

L'anoditzat de l'alumini nanoimprès es realitza utilitzant una cel·la equivalent a la de la figura 2.8 en condicions potencioestàtiques. La refrigeració té lloc a través de l'alumini mitjançant un sistema de plats de coure freds, tal i com s'indica al dibuix esquemàtic. La taula 2.2 resumeix les condicions d'operació per a cadascun dels processos d'anoditzat que s'han utilitzat per a la generació de la modulació del porus.

	Anoditzat suau	Anoditzat dur
Composició del bany	Àcid Fosfòric 4 %	Àcid Oxàlic 0.15 M
Voltatge Aplicat	72 V	93 V
Temperatura	10 °C	-5 °C
Dissolvent	H ₂ O	H ₂ O:CH ₃ CH ₂ OH 4:1
Temps / cicle (* 1r cicle)	25 min* / 60 min	20 min

Taula 2.2. Principals paràmetres dels processos d'anoditzat utilitzats per a la modulació del porus

Els reactius utilitzats són tots de qualitat PA i les dissolucions s'han preparat a partir d'aigua desionitzada. Per a l'aplicació del voltatge s'ha emprat una font de corrent *Keithley 2400* (200 V_{màx}, 1 A_{màx}).

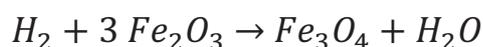
2.2.5. Deposició per capes atòmiques: síntesi de nanotubs de SiO₂/Fe₂O₃/SiO₂

La deposició per capes atòmiques (*Atomic Layer Deposition* o ALD) permet créixer dipòsits capa a capa, amb un alt control del gruix total. Aquesta tècnica es basa en la seqüenciació d'una sèrie de reaccions químiques superficials autolimitades. Normalment utilitza una sèrie de compostos químics, denominats precursors, els quals són exposats a la superfície a recobrir de manera seqüencial. El primer precursor s'adsorbeix ocupant tota la superfície disponible. A continuació s'elimina l'excés d'aquest precursor i s'injecta el segon, que reacciona amb el primer per donar el producte desitjat *in situ* sobre la superfície. Aquest cicle es repeteix tantes vegades com es vulgui, en funció del gruix que es vulgui assolir.

En aquest treball s'ha fet servir un reactor *Savannah 100* de la marca *Cambridge Nanotech*. L'alumini anoditzat s'ha usat tal qual, sense cap mena de pretractament. La generació de les multicapes SiO₂/Fe₂O₃/SiO₂ s'ha fet alternant els processos de deposició de SiO₂ i Fe₂O₃. Cadascun d'aquests processos consta d'una sèrie de polsos que combinen diferents reactius de forma seqüencial i que es repeteixen un número determinat de cicles, del qual en depèn el gruix de la capa formada. La taula 2.3 resumeix el tipus de cicles utilitzats per a cada procés, junt amb els gruixos assolits. Es disposa d'informació més detallada dels processos de síntesi i del mecanisme de formació a [188, 189].

2.2.6. Reducció tèrmica de l'òxid fèrric (Fe₂O₃) a magnetita (Fe₃O₄)

La transformació de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ s'ha realitzat en un forn sota atmosfera reductora. S'ha emprat una mescla de gas hidrogen diluït en argó (5 % H₂ en Ar). El tractament tèrmic consisteix en escalfar en primer lloc la mostra a 100 °C durant 2 h per deshidratar-la i a continuació augmentar-la fins a 400 °C, on es manté durant 12 hores mentre es produeix la reacció de reducció:



Etapes	Fe₂O₃	SiO₂
1	Ferrocè	3-aminopropiltriètoxilà
2	Ozó	Aigua
3	-	Ozó
	500 cicles = 10 nm	60 cicles = 6 nm

Taula 2.3. Cicles per a la producció de capes de SiO₂ i Fe₂O₃ mitjançant ALD