

PARTICULARITĂȚILE DE OBȚINERE A MASIVELOR NANOSTRUCTURATE DE Al_2O_3 ȘI TiO_2

M. Enachi

Universitatea Tehnică a Moldovei

INTRODUCERE

Dezvoltarea electronicii în prezent depinde în mare măsură de minimizarea componentelor electronice. Astăzi s-a ajuns la un minim, sub care nu se mai poate coborât utilizând tehnicile convenționale de producere a componentelor și circuitelor electronice. În ultimul timp, procedeul de obținere a dioxidului de titan (TiO_2) și oxidului de aluminiu (Al_2O_3) nanostructurat a atras o atenție deosebită datorită posibilității de utilizare a acestora în diverse aplicații, cum ar fi matrice pentru depuneri electrochimice [1], membrane, micro și nano filtre [2], tuburi pentru nano test, dispozitive electro-cromice [3], cristale fotonice [4], lentile cu indice de refracție negativ [5], laseri aleatorii [6], etc. Un factor cheie în multe din aceste aplicații este legat de posibilitatea de a obține materiale nanostructurate cu elemente de tip tuburi, pori sau sfere. Aceste structuri asigură o suprafață activă enormă [7], concentrată într-un volum mic, fapt ce contribuie la amplificarea multor proprietăți fizice.

PROCEDURI EXPERIMENTALE

Obținerea masivelor poroase de Al_2O_3 și TiO_2 constă în oxidarea electrochimică a foliei de Al și Ti, respectiv. Această tehnologie permite obținerea masivelor bidimensionale de Al_2O_3 cu dimensiunea porilor între 30 și 200 nm, iar în cazul masivelor de TiO_2 diametrul intern al porilor/nanotuburilor poate fi variat între 10 și 220 nm. Pentru obținerea structurilor enumerate mai sus a fost aplicat procesul de anodizare electrochimică în diverși electroliți, cum ar fi soluții apoase de acid ortofosforic (H_3PO_4), acid sulfuric (H_2SO_4) și acid oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) sau sărurile acestora, precum și în amestecuri dintre etilenglicol și acidul fluorhidric (HF) sau sărurile acestuia. Gradul de puritate pentru acidul oxalic, H_2SO_4 și H_3PO_4 a fost "XЧ", s-a folosit HF de 40%, iar etilenglicolul, alcoolul izopropilic și acetona a avut gradul de puritate "ЧДА".

Morfologia și compoziția chimică a probelor corodate au fost studiate cu ajutorul microscopului

electronic cu scanare - (SEM) TESCAN echipat cu sistem de detecție a dispersiei energiei razelor X - Oxford Instruments INCA (EDX).

În experiențele electrochimice, pentru obținerea masivelor poroase și nanotubulare de Al_2O_3 , s-au utilizat plachete de aluminiu cu puritatea de 99.999% și grosimea de 0,25 mm de la SigmaAldrich. Inițial placheta a fost degresată în acetona și alcool izopropilic în baie de ultrasunet, apoi spălată în apă distilată, după care a fost uscată în flux de azot.

În toate experiențele de obținere a masivelor nanotubulare de TiO_2 folia de Ti a fost pregătită în conformitate cu următorul procedeu: folia de Ti (Sigma Aldrich cu puritatea de 99,7% și 0,25mm grosime) înainte de a fi supusă experiențelor electrochimice a fost degresată prin spălare în acetonă și alcool izopropilic, în baie de ultrasunet, apoi spălată în apă distilată și uscată în flux de azot.

Anodizările au fost realizate în celula electrochimică confecționată după modelul cu trei electrozi, în care electrodul de platină servește drept electrod de măsură, iar electrodul de Ag/AgCl (1M KCl) drept electrod de referință. Potențialul dintre electrodul de măsură și cel de referință, precum și curentul de oxidare anodică a fost măsurat cu multimetrul digital Keithley.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

S-a constatat că anodizarea foliei de Al în soluție de 3 ml H_2SO_4 dizolvat în 100 ml de apă la tensiunea aplicată de 30 V, la temperatura camerei, contribuie la formarea porilor cu diametrul de 25 nm. Un masiv poros cu grosimea de 100 μm este produs timp de o oră de tratament (Fig. 1a). Tratamentul electrochimic în soluție de 2 g de acid oxalic și 100 ml apă, la tensiunea de anodizare de 100 V, la temperatura $T=10^\circ C$, permite obținerea porilor de 50 nm (Fig. 1b). Un masiv poros cu grosimea de 40 μm este produs în timpul unei anodizări de o oră. Pentru a obține pori cu diametrul mai mare, este necesară utilizarea electroliților de H_3PO_4 . Figura 1c prezintă un masiv poros de Al_2O_3 obținut într-o soluție de 8 ml H_3PO_4 , 100 ml de H_2O și 5 g de NaOH la tensiunea de 100 V, $T=0^\circ C$.

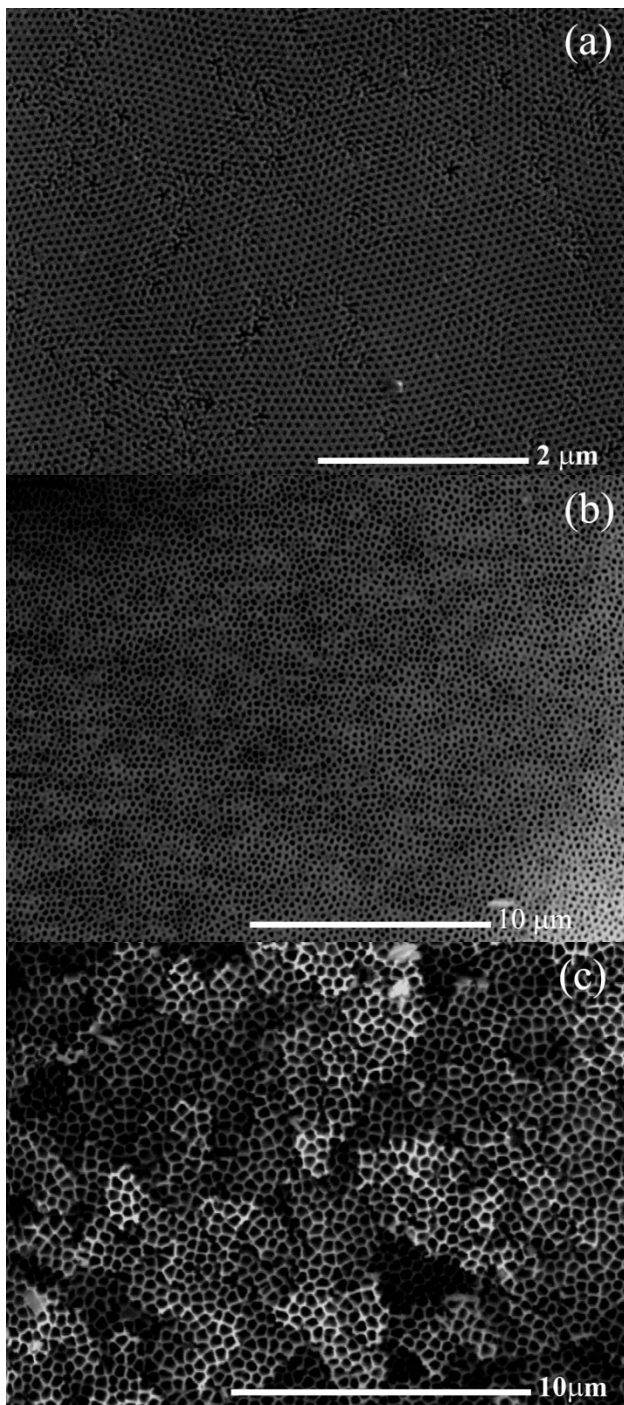


Figura 1. Imagine SEM a masivelor nanostructurate poroase de Al_2O_3 obținute la anodizare în soluții acide de: (a) - H_2SO_4 , (b) - $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ și (c) - H_3PO_4 .

În rezultatul unui astfel de tratament sunt formați pori cu diametrul de 150-200 nm.

Anodizarea în H_2SO_4 și acid oxalic în condițiile menționate mai sus contribuie la formarea unor masive cu o porozitate foarte mică de aproximativ 10%, în timp ce anodizarea în soluția de H_3PO_4 , duce la un grad suficient de ridicat a porozității, în jur de 60%.

Spre deosebire de posibilitatea obținerii membranelor poroase de oxid de aluminiu [8], care a fost descrisă pe deplin în literatură și care a fost pusă la punct, posibilitatea obținerii membranelor nanotubulare de oxid de aluminiu până în prezent constituie o problemă.

O modalitate de obținere a nanotuburilor de oxid de aluminiu se reduce la dizolvarea parțială a membranelor poroase de oxid de aluminiu, și anume a pereților porilor, cu crearea nanotuburilor izolate. O altă metoda constă în depunerea unor straturi subțiri de Al prin metoda evaporării cu flux de electroni pe un suport de Si, cu anodizarea ulterioară a acestuia și formarea unei membrane poroase de Al_2O_3 .

Noi am reușit să obținem masive nanotubulare de Al_2O_3 prin aplicarea asupra plachetei de aluminiu a unei tensiuni $U=+40$ V pe o durată de o oră. Temperatura electrolitului pe parcursul experimentului a fost menținută la valoarea de $T=20$ °C, concentrația electrolitului fiind de 0,03M sulfat de nichel hidrat cu 7 molecule de apă ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$) cu gradul de puritate –pur. Pe parcursul experimentului soluția a fost permanent agitată. După corodare timp de o oră, la probă se aplică o tensiune de $U= -100$ V pentru a detașa membrana formată de Al_2O_3 de substratul de aluminiu. Pentru a deschide tuburile din ambele părți, se utilizează metoda de corodare chimică în soluția compusă din 100 ml apă distilată și 8 ml H_3PO_4 (x9), la temperatura de 30 °C, cu durata de corodare de 8 min. Ca rezultat al acestor procese, s-au obținut tuburi cu diametrul interior de 20 - 40 nm și cu lungimea de circa 200 μ m (Fig. 2a).

Formarea nanotuburilor de Al_2O_3 cu diametrul de 250-300 nm se realizează în cazul utilizării soluțiilor apoase de H_3PO_4 cu concentrația de 1M la o tensiune de anodizare de $U=150V$ (Fig. 2b). Creșterea ulterioară a concentrației duce la o accelerare a procesului de corodare și, ulterior, dizolvare a nanotuburilor obținute. Analiza imaginilor SEM a părții superioare și inferioare a membranelor nanotubulare de Al_2O_3 a confirmat faptul că în cazul părții superioare nanotuburile sunt deschise, iar în cazul părții inferioare ele sunt închise. Pe partea superioară, de asemenea, poate fi observat și stratul inițial de nucleație a nanotuburilor (Fig. 2b).

Echipa condusă de Varghese [9] a sugerat, că formarea structurilor de nanotuburi în urma procesului de oxidare anodică este rezultat al procesului de migrare a ionilor de metal din regiunile dintre pori către suprafața de separare dintre oxid și soluție. Lungimea tuburilor în mare măsură depinde de condițiile de oxidare anodică.

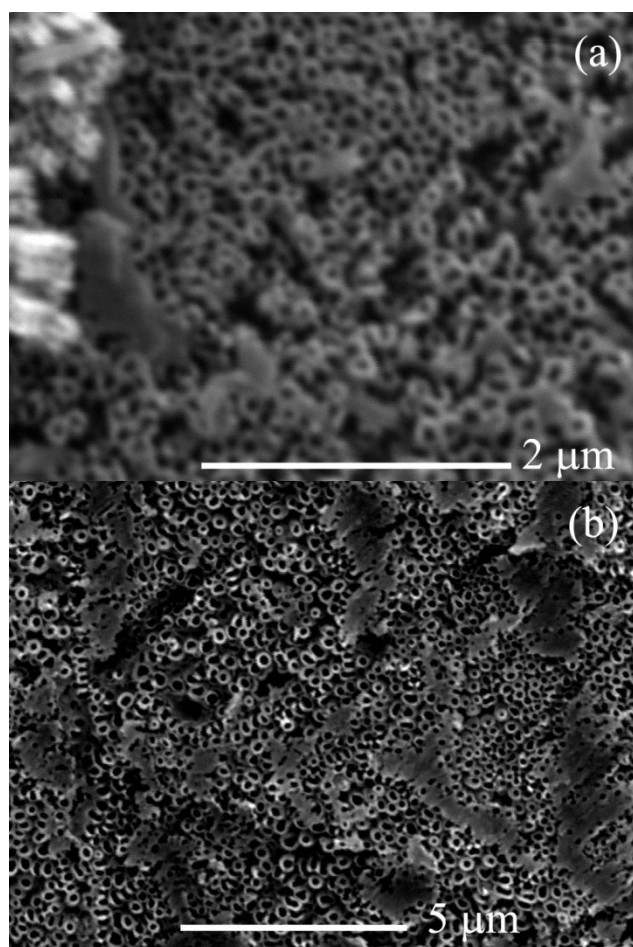


Figura 2. Imaginea SEM a nanotuburilor de Al_2O_3 obținute în: (a) - 0,03M $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ și (b) - 1M H_3PO_4

Observațiile noastre au arătat că are loc încetinirea vitezei de formare a nanotuburilor în timp, aceasta se explică prin faptul, că are loc epuizarea soluției la interfața electrolit-oxid, ce implică un timp mai mare necesar restabilirii concentrației inițiale a ionilor de PO_4^{4-} .

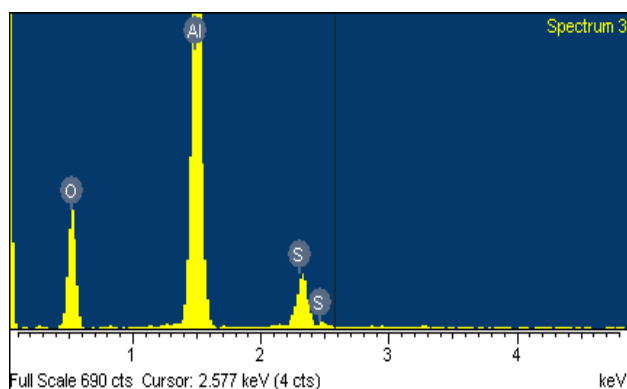


Figura 3. Spectrul EDX pentru membrana poroasă de Al_2O_3 obținută în soluție acidă de H_2SO_4 .

În toate experiențele realizate, pe lângă imaginile SEM obținute a fost de asemenea

efectuată și analiza EDX a probelor. În toate cazurile se atestă prezența oxidului de aluminiu. Rezultatele analizei EDX (Fig. 3) au demonstrat că compoziția chimică a eșantioanelor obținute nu deviază de la stoichiometrie (Tab. 1).

Tabelul 1. Compoziția chimică în membrana poroasă de Al_2O_3 obținută în soluție de H_2SO_4 .

Element	% de masă	% de atomi
O K	43.61	57.24
Al K	47.30	36.81
S K	9.08	5.95
Total	100.00	

În cazul nanotuburilor de TiO_2 drept electrolit a fost utilizat amestecul din etilenglicol (110ml), HF (0,9ml) și H_3PO_4 (13ml). De la sursa de tensiune s-a aplicat un potențial în creștere cu rata de 1 V/s, după care a fost aplicat un potențial de 120 V pentru diferite perioade de timp. Aplicarea acestui potențial în creștere permite formarea germenilor, în jurul cărora are loc ulterior procesul de formare a tuburilor.

Pentru a realiza nanotuburi de TiO_2 cu diametrul interior variabil și densitatea de împachetare invariabilă a fost propusă tehnica de schimbare a temperaturii electrolitului [10]. S-a determinat că anodizarea plăcii de Ti în electrolit ce conține etilenglicol și HF permite prepararea nanotuburilor cu diametrul interior dirijat în limitele de la 10 nm până la 250 nm doar prin schimbarea temperaturii electrolitului de la -20°C până la +50°C.

Descrșterea temperaturii electrolitului duce la o tendință de schimbare a formei nanotuburilor de la o secțiune circulară, după cum este prezentat în Fig. 4a, spre una hexagonală (Fig. 4b și Fig. 4c). Procesul de anodizare în electrolit cu temperatura mai joasă de 0°C contribuie la obținerea de masive nanotubulare de TiO_2 des-împachetate, cu o formă hexagonală, după cum este ilustrat în Fig. 4c. Se poate observa că nanotuburile obținute la temperaturi joase posedă o structură stratificată cu plane de clivaj perpendiculare pe axa nanotubului. Analiza EDX a masivelor de TiO_2 nanostructurate a demonstrat că în toate cazurile se atestă prezența dioxidului de titan, precum și prezența impurităților de carbon și fluor, datorate electrolitului, în care are loc procesul de oxidare anodică.

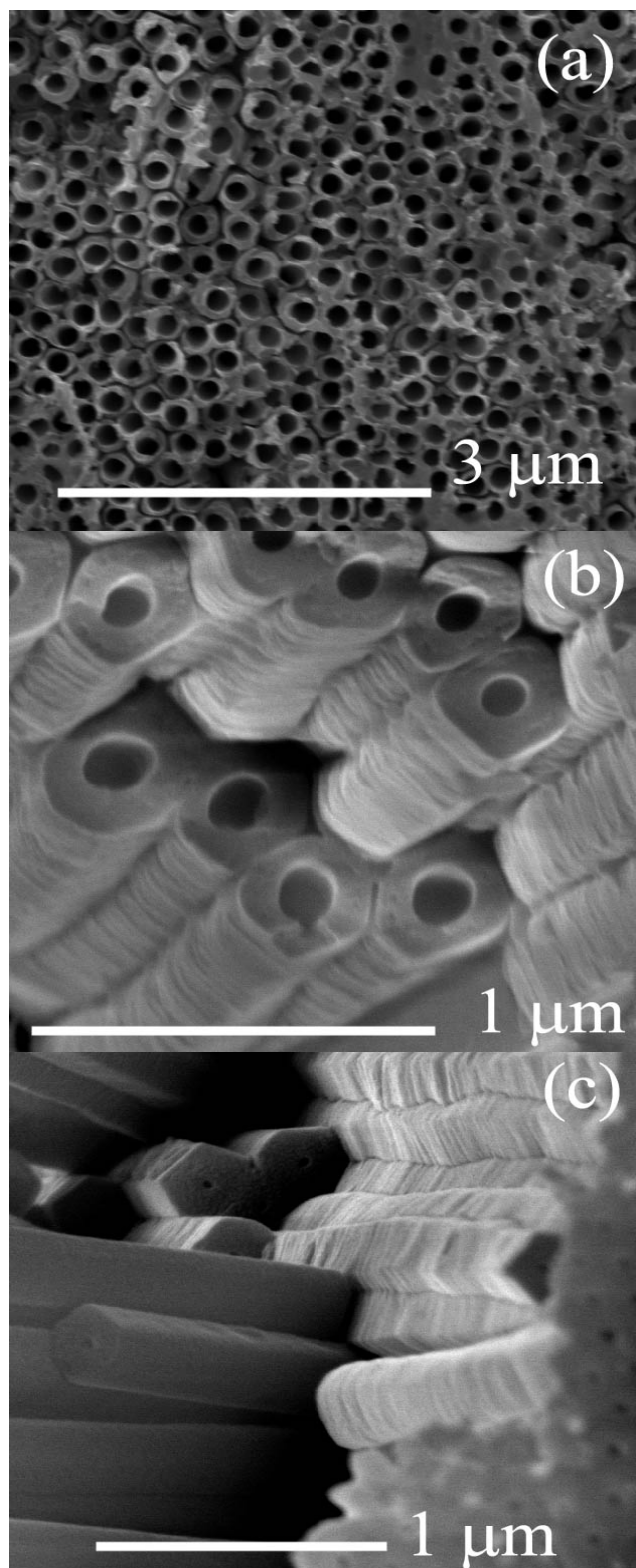


Figura 4. Imaginea SEM a nanotuburilor de TiO_2 obținute prin anodizarea plachetei de Ti în electrolit cu temperatura de: (a) $+30^\circ C$, (b) $0^\circ C$ și (c) $-10^\circ C$.

În cazul electrolitilor organici, cedarea oxigenului e mult mai dificilă decât în cazul electrolitilor bazați pe apă, iar tendința de a forma oxizi e mult mai redusă. Procesul de oxidare-

reducere datorită schimbului ionic este accelerat în prezența apei, precum și de grosimea mică și calitatea proastă a stratului de barieră creat. Incorporarea componentilor organici din electroliti în pelicula de oxid duce la micșorarea permitivității relative a stratului și astfel contribuie la mărirea potențialului său de străpungere. Potențialul de străpungere înalt al oxidului în electroliti anhidri permite un diapazon mai mare a potențialelor de oxidare anodică, în care se pot obține membrane compuse din nanotuburi.

O particularitate comună în procesele de preparare electrochimică a structurilor auto-organizate în baza plachetelor semiconductoare, sau nanotemplatelor dielectrice (Al_2O_3 , TiO_2) obținute prin anodizarea plachetelor de Ti sau Al, este inițierea aleatoare a porilor la suprafață urmată de o auto-ordonare în adâncime ca rezultat al interacțiunii între porii sau structurile tubulare în creștere.

Ca rezultat al acestei proprietăți, un strat dezordonat de nucleație este obținut la suprafața probei, strat ce necesită o înlăturare ulterioară pentru a obține o structură regulată. Surprinzător a fost faptul să constatăm că anodizarea plachetei de Ti la o temperatură sub $0^\circ C$ duce la formarea unei structuri poroase auto-ordonate nemijlocit la suprafața probei. Fiecare por de la suprafața probei reprezintă de fapt un punct de inițiere pentru nanotubul de dioxid de titan ulterior obținut. La moment, originea acestui proces de auto-ordonare pe suprafață nu este clară și sunt necesare modele teoretice pentru a elucidă fenomenul.

CONCLUZII

Am demonstrat ca procesul de formare a tuburilor depinde în mare măsură de compoziția chimică a electrolitului (pH) și potențialul aplicat. Prin combinarea reușita a acestor factori s-au obținut membrane formate din tuburi de TiO_2 și Al_2O_3 aranjate compact. Grosimea membranelor de TiO_2 și Al_2O_3 este direct proporțională cu timpul de oxidare anodică.

Totodată, în cazul TiO_2 , la durate îndelungate de oxidare și concentrații mai ridicate s-a observat procesul de disoluție pe suprafață a nanotuburilor de TiO_2 . În tub, în adâncime, are loc micșorarea diametrului interior, ceea ce denota faptul ca în procesul de oxidare anodică are loc și procesul de corodare din interior a acestuia. În nanotuburile de TiO_2 , anodizate la temperaturi mai joase de $0^\circ C$, diametrul interior rămâne constant pe toată lungimea tubului.

Faptul că diametrul extern și densitatea nanotuburilor practic nu depind de temperatura electrolitului ne sugerează posibilitatea de a prepara nanotuburi de TiO₂ cu diametrul intern modulat doar prin schimbarea temperaturii electrolitului în procesul de anodizare. Această constatare poate prezenta un avantaj în cazul elaborării cristalelor fotonice în baza masivelor nanotubulare de TiO₂.

Rezultatele date au fost obținute în cadrul proiectului nr. 11.817.05.19A susținut financiar de Academia de Științe a Moldovei.

Bibliografie

- 1. Vrazquez M., Hernandez-Vrelez M., Pirola K., Asenjo A., Navas D., Velazquez J., Vargas P., Ramos C.** Arrays of Ni nanowires in alumina membranes: magnetic properties and spatial ordering// *The European Physical Journal B*, 2004, Vol. 40, pag. 489–497
- 2. Routkevitch D., Tager A., Haruyama J., Almawlawi D., Moskovits M., Xu M.** Nonlithographic Nano-Wire Arrays: Fabrication, Physics, and Device Applications// *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1996, Vol. 43, pag. 1646–1658.
- 3 Ghicov A., Albu S., Macak J., Schmuki P.** High-Contrast Electrochromic Switching Using Transparent Lift-Off Layers of Self-Organized TiO₂ Nanotubes// *Small*, 2008, Vol. 4, pag. 1063–1066.
- 4. Guo M., Xie K., Wang Y., Zhou L., Huang H.** Aperiodic TiO₂ Nanotube Photonic Crystal: Full-Visible-Spectrum Solar Light Harvesting in Photovoltaic Devices// *Scientific Reports* 2014, Vol. 4, 6442
- 5. Sergentu V., Tiginyanu I., Ursaki V., Enachi M., Albu S.** Prediction of negative index material lenses based on metallo-dielectric nanotubes. *Physica Status Solidi RRL*, 2008; Vol. 2, pag. 242–4.
- 6. Nakamura T., Tiwari B., Adachi S.** Control of random lasing in ZnO/Al₂O₃ nanopowders // *Applied Physics Letters*, 2011, Vol. 99, 231105
- 7. Mor G., Varghese O., Paulose M., Shankar K., Grimes C.** A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications.// *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, Vol. 90, pag. 2011–2075.
- 8. Masuda H., Fukuda K.** Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina.// *Science*, 1995, Vol. 268, pag. 1466–1468.
- 9. Varghese O., Gong D., Paulose M., Grimes C.** Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays *Journal of Materials Research*, 2003, Vol.18, pag. 156 - 165.
- 10. Enachi M., Tiginyanu I., Sprincean V., Ursaki, V.** Self-organized nucleation layer for the formation of ordered arrays of double-walled TiO₂ nanotubes with temperature controlled inner diameter//*physica status solidi (RRL)*, 2010, Vol.4. pag. 100-102.

Recomandat spre publicare: 07.08.2014.