

# Самоорганизиращи се нанопорести оксиди на вентилни метали

Структура, получаване, приложение като  
инертни матрици за получаване на  
наноточки, нанотелчета и нанотръбички

лектор: доц. Боряна Цанева

# Вентилни метали

- Покриват се с тънък оксиден слой с диелектрични свойства
  - предимства – предпазва от корозия
  - недостатък – затруднява запояването
- Проявяват различни свойства в зависимост от поляритета на приложеното напрежение

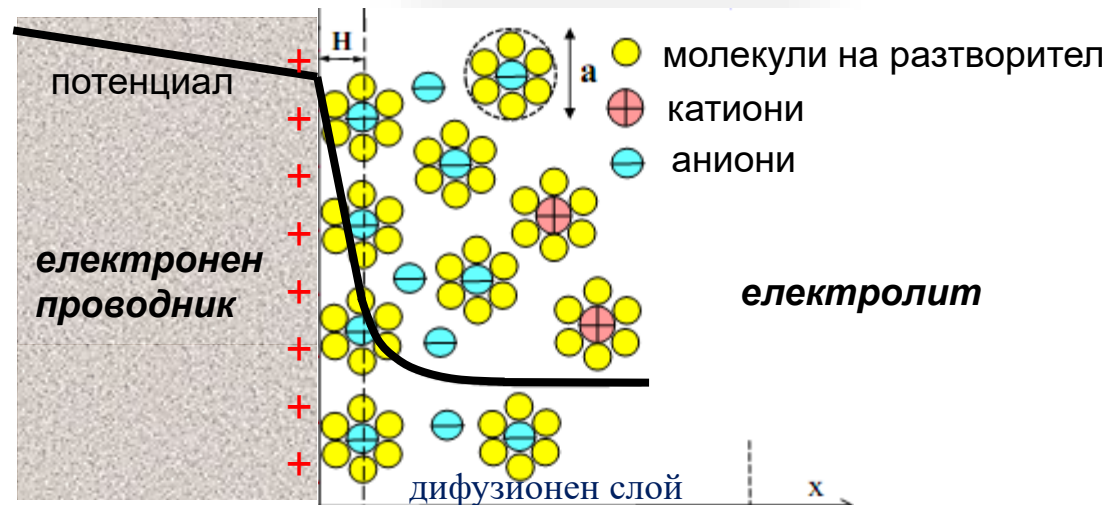


# Проводник и електрод

електронни проводници:



йонни проводници (електролити):



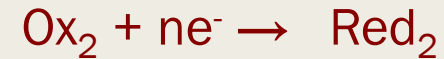
# Електрохимия

## Електродни реакции в електрохимичните вериги:

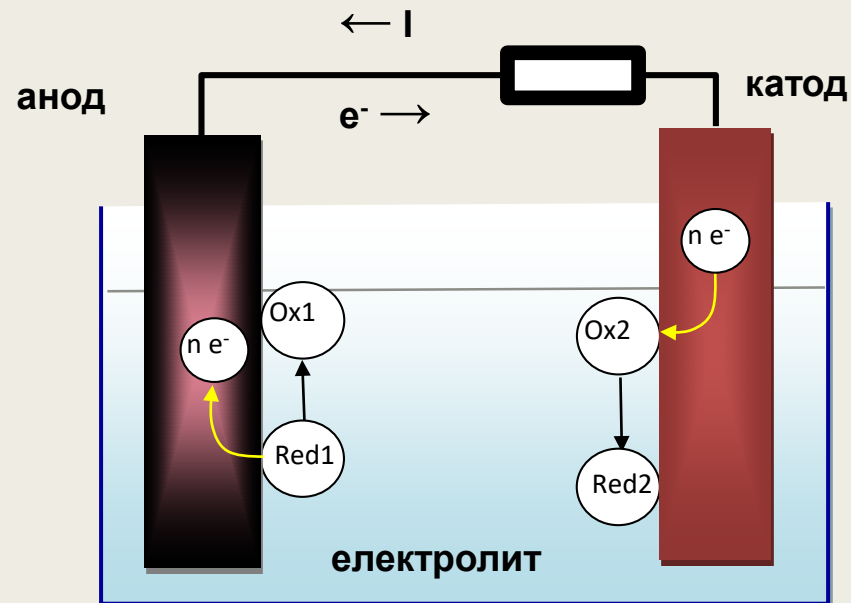
анодна полуреакция:



катодна полуреакция:

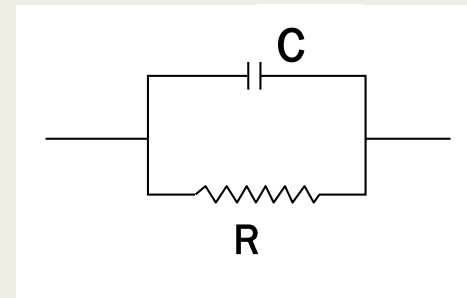


обща електрохимична реакция:  $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$

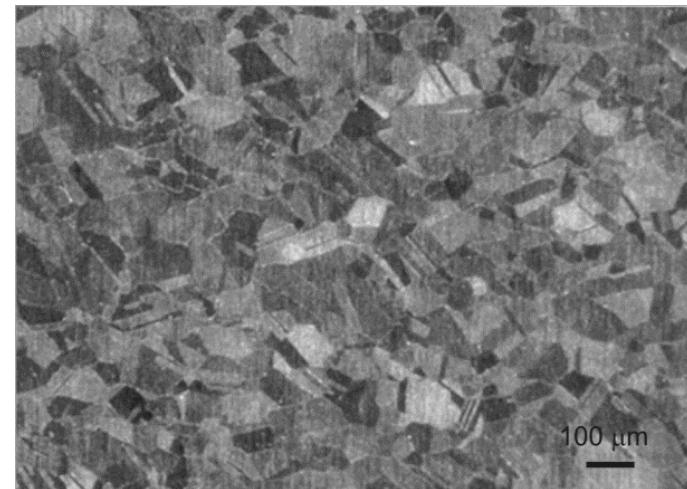
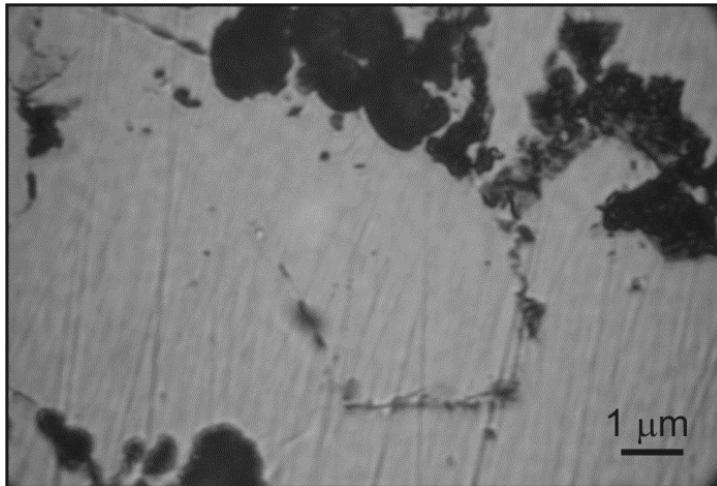
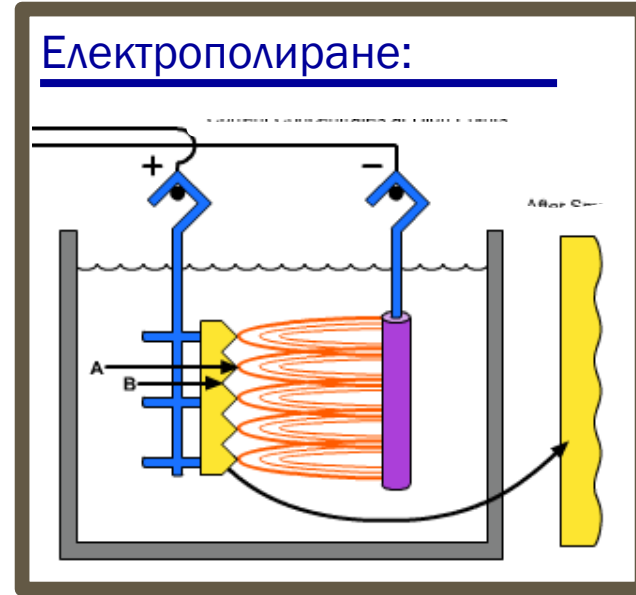
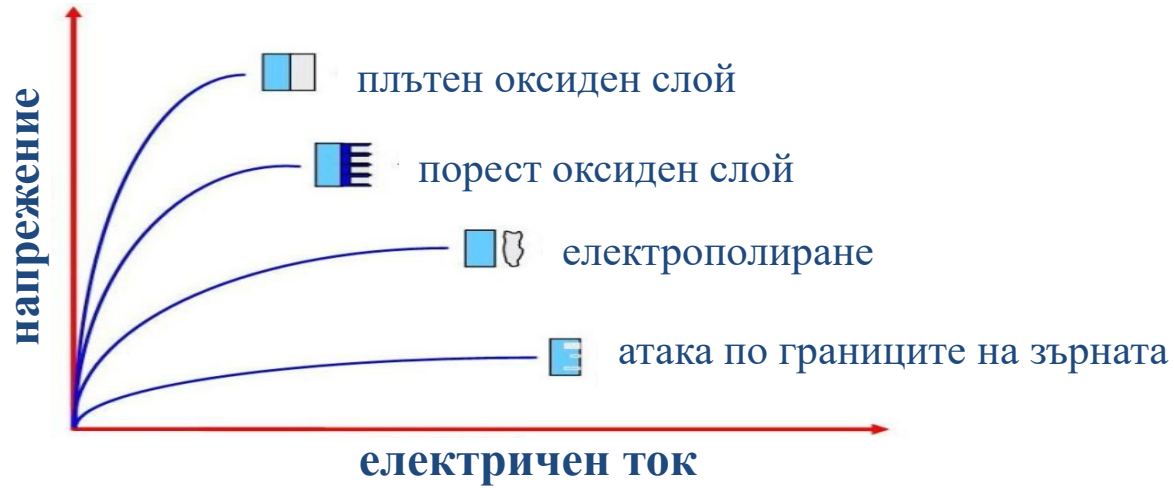


**напрежение** – движеща сила на реакцията

**електричен ток** – скорост на реакцията

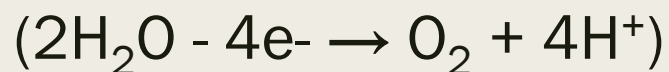


# Електролиза: анодни процеси

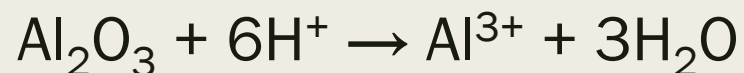


# Получаване

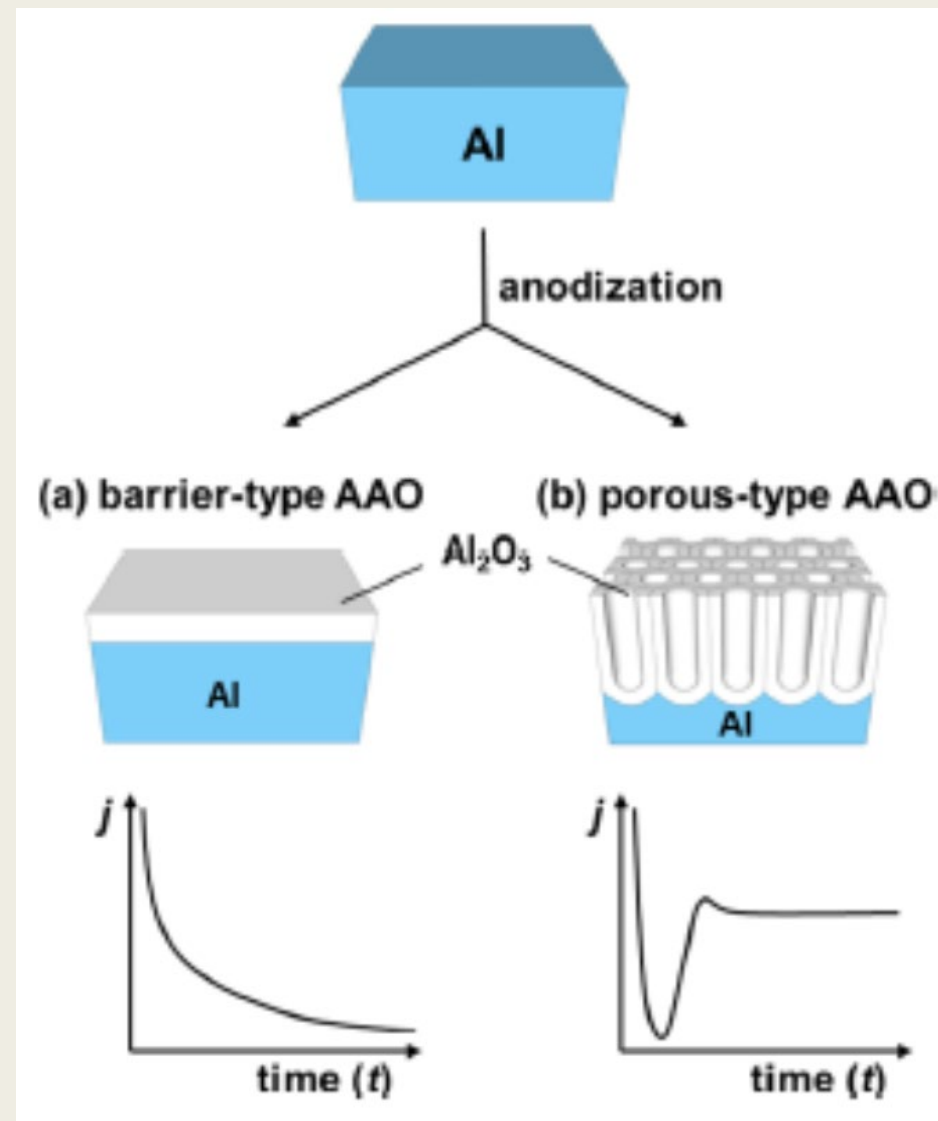
- анодно окисление на алуминия:



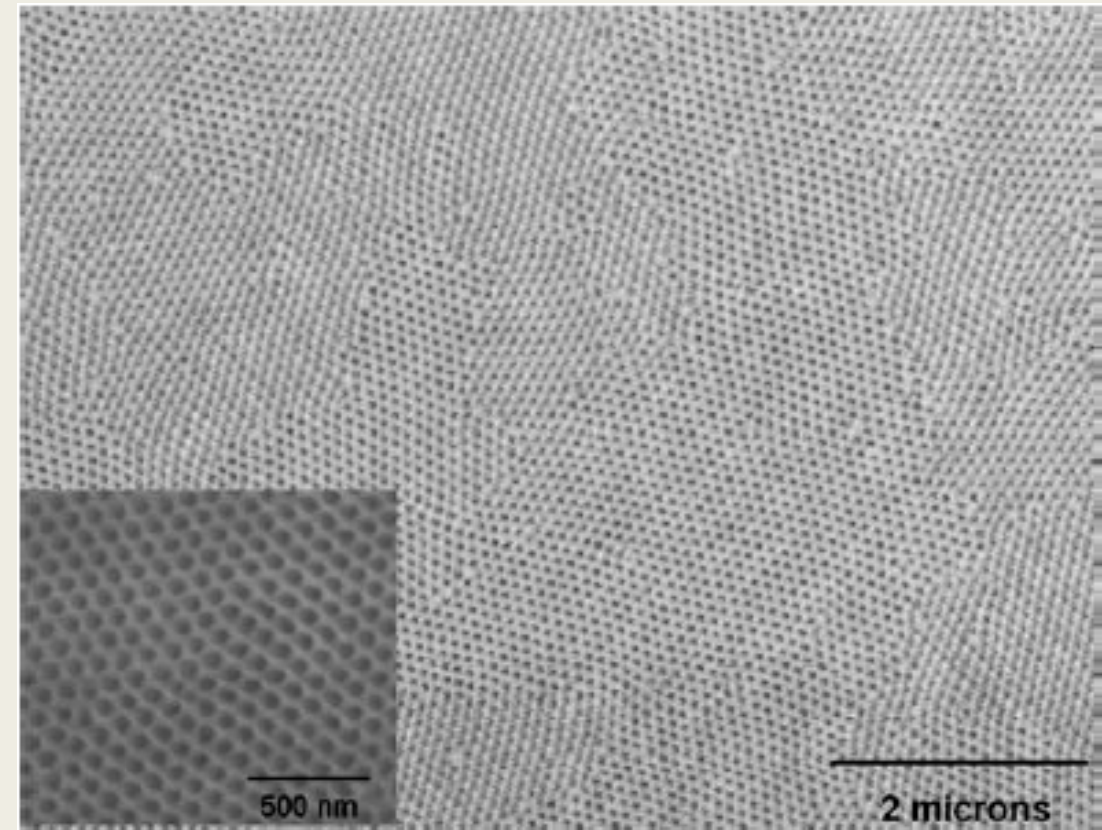
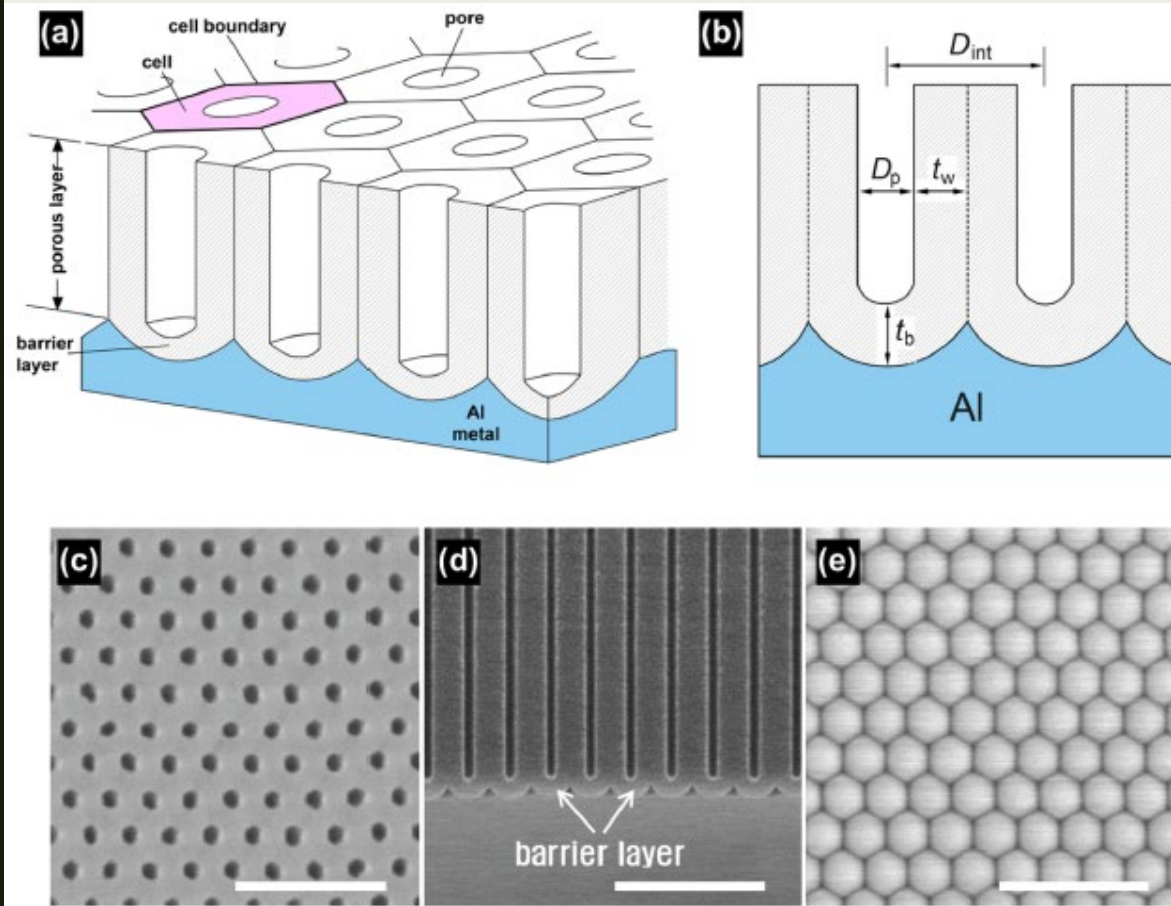
- химично разтваряне на получения алуминиев оксид



- тънък, плътен вътрешен слой (бариерен)  
0,01-0,1  $\mu\text{m}$  от  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  с вентилно действие
- дебел (до 500  $\mu\text{m}$ ), силно порест слой.



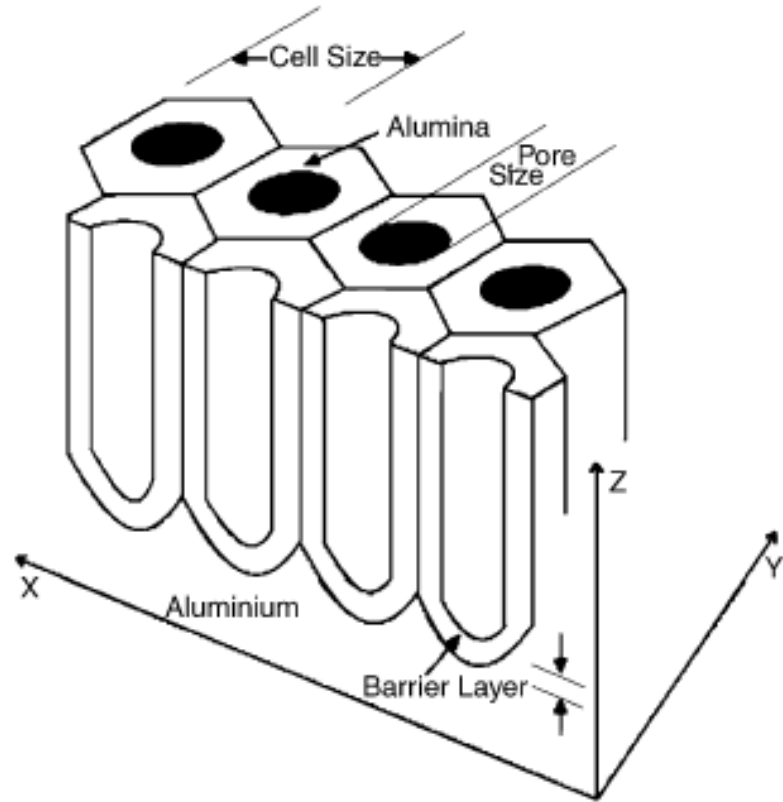
# Структура



Typical HRSEM image of the templates used in this work. The pore diameter mean value range from 35 to 40 nm and inter-pore spacing range from 100 to 105 nm  
[Appl. Phys. A 80, 1701–1706 (2005)]

[Lee, W.; Ji, R.; Gösele, U.; Nielsch, K.  
Nat. Mater. 2006, 5, 741.]

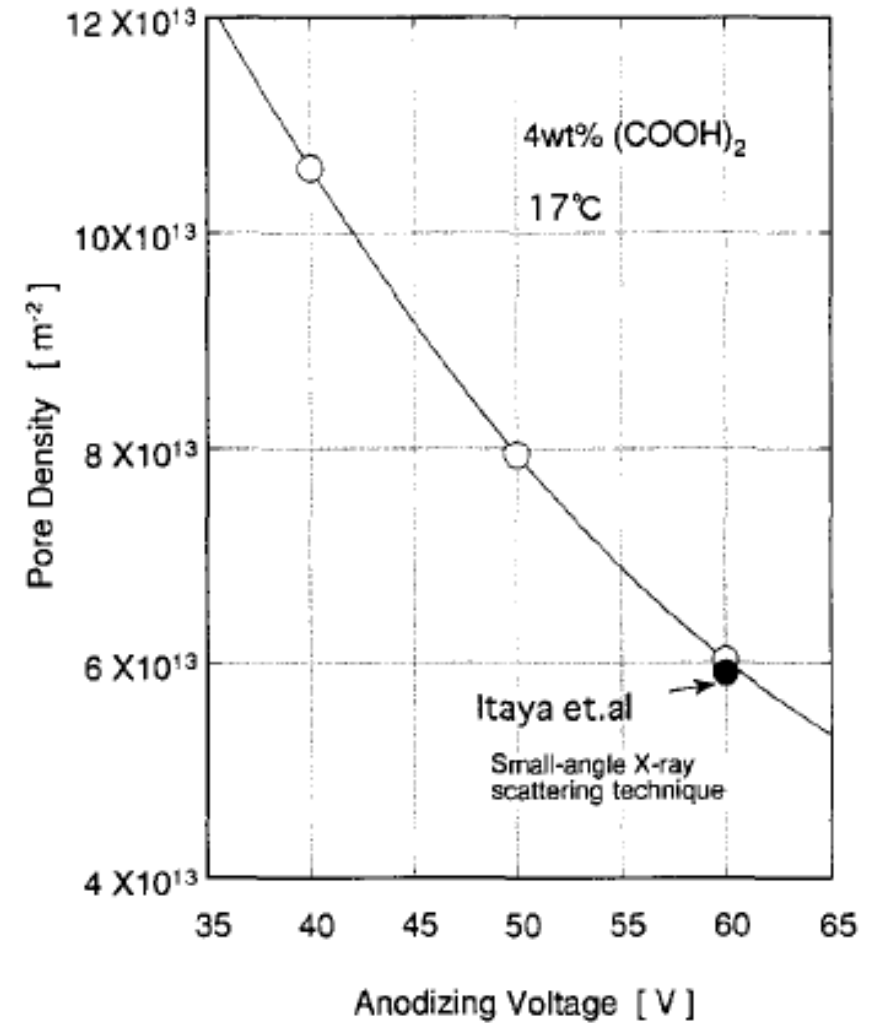
# Структура



$$D_p = 1,29 U$$

Зависят от:

- електрични параметри на електролизата;
- температура и състав на електролита;
- продължителност;
- разширяване на порите след анодиране.

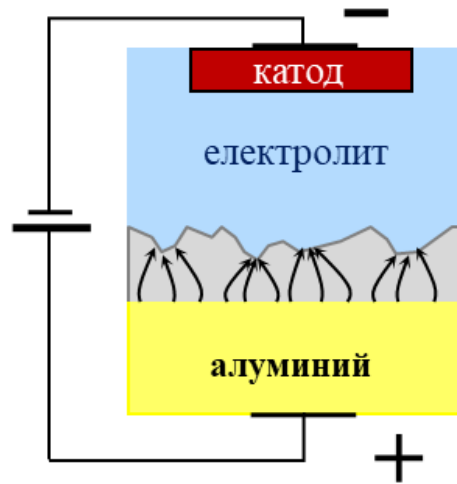




# Механизъм на самоструктуриране

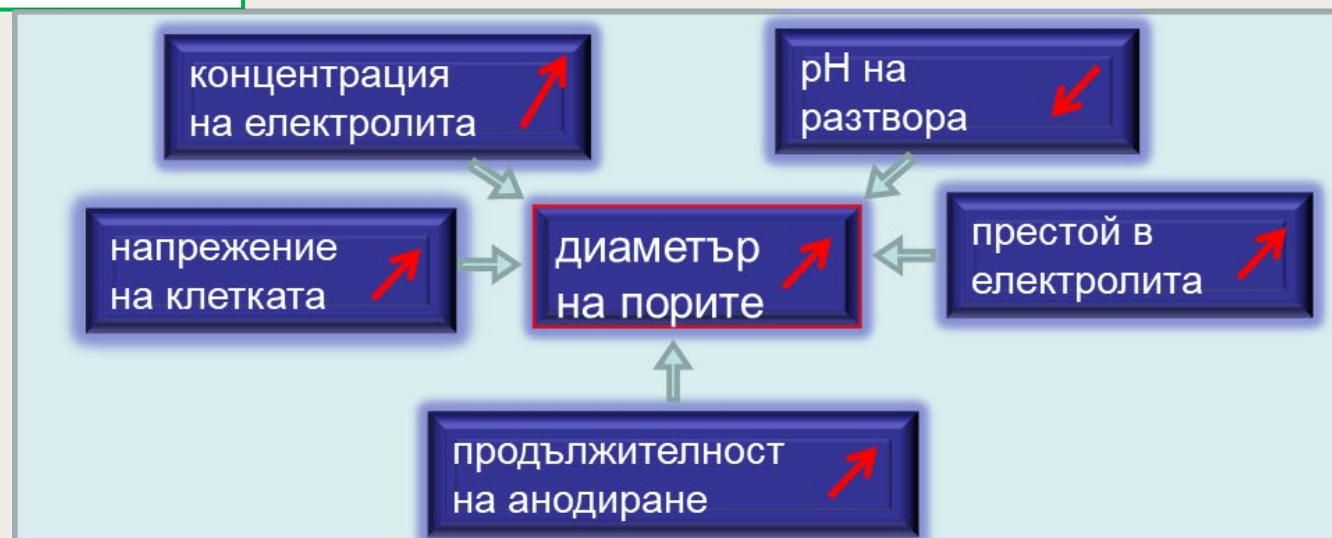
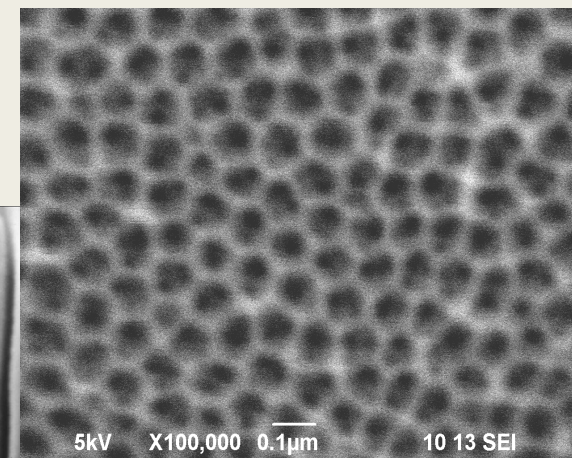
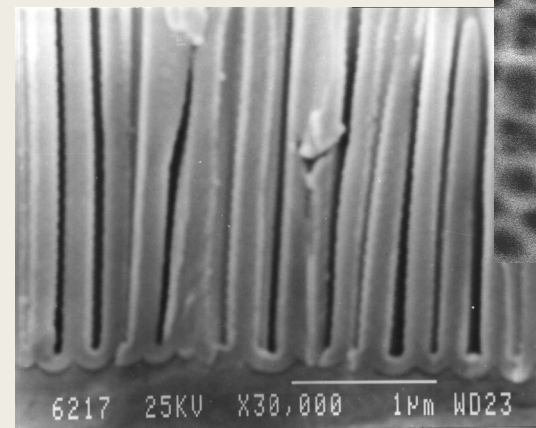
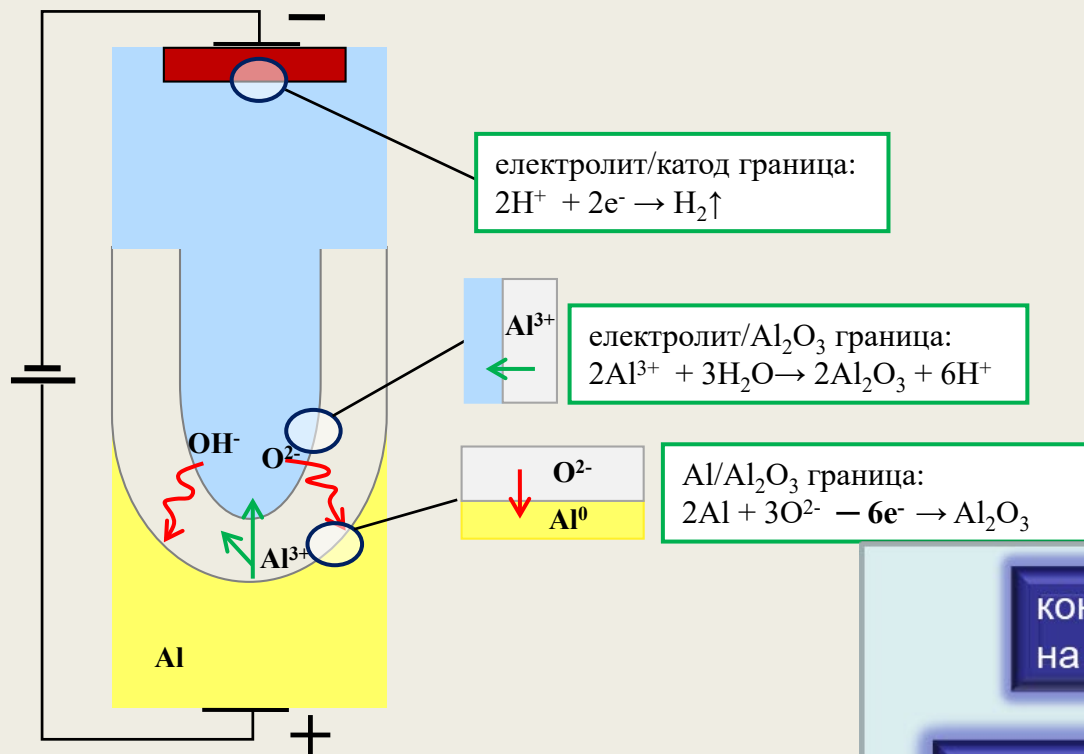
Самоструктуриране:

Al + киселина + напрежение = нанопори

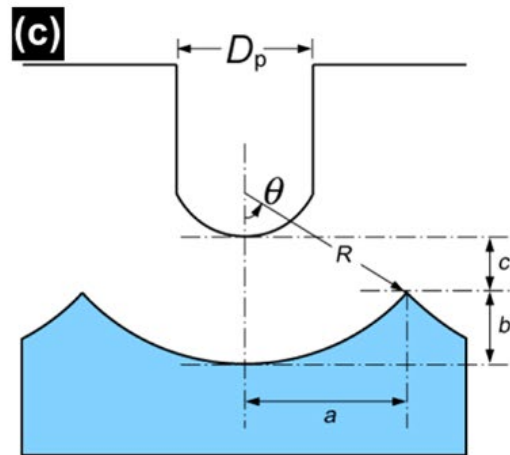
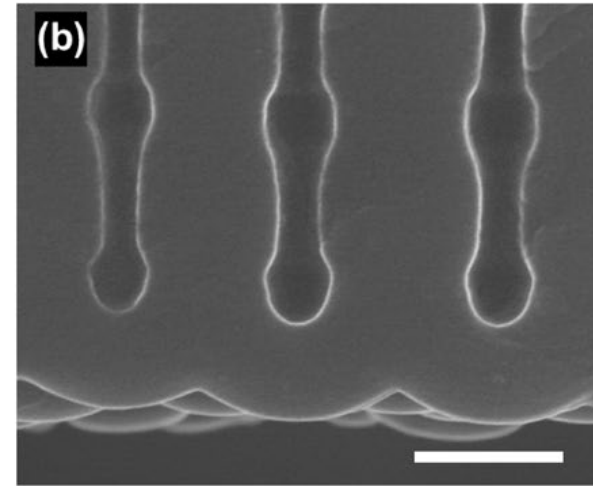
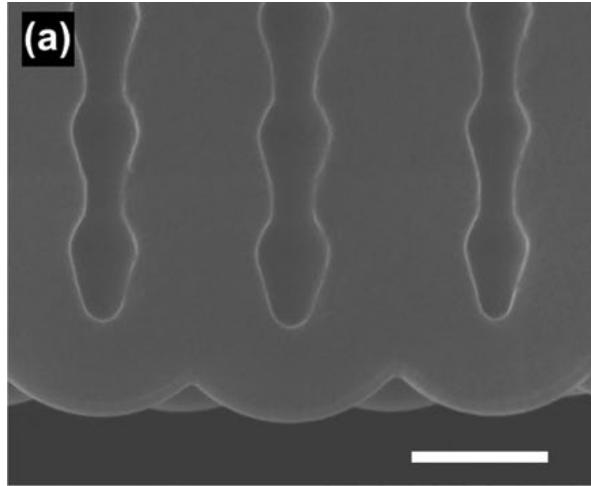


# Механизъм на самоструктуриране

Наноструктуриран аноден алуминиев оксид ААО



# Възпроизводим контрол на структурата

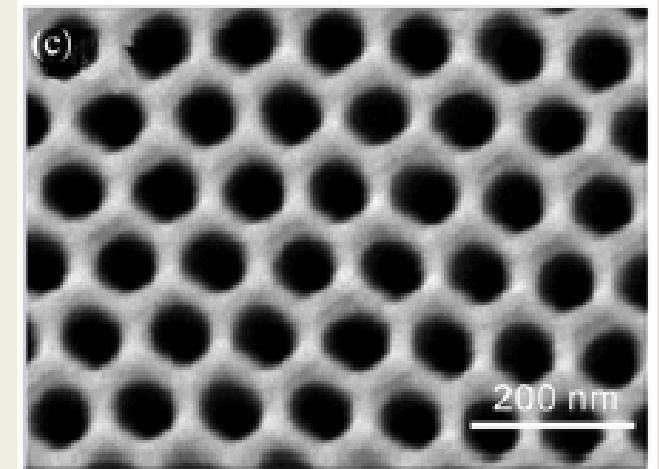
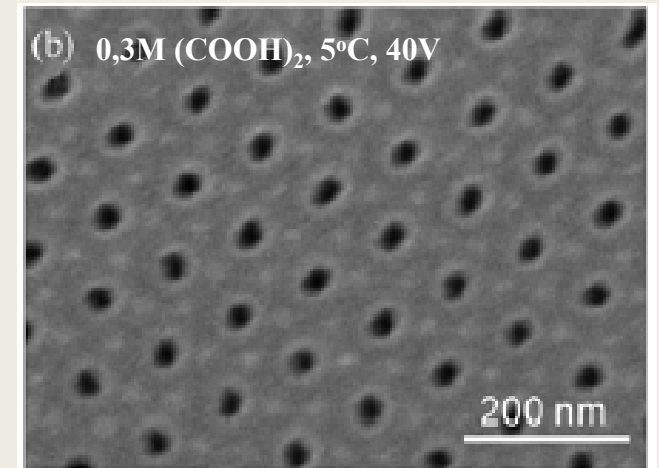
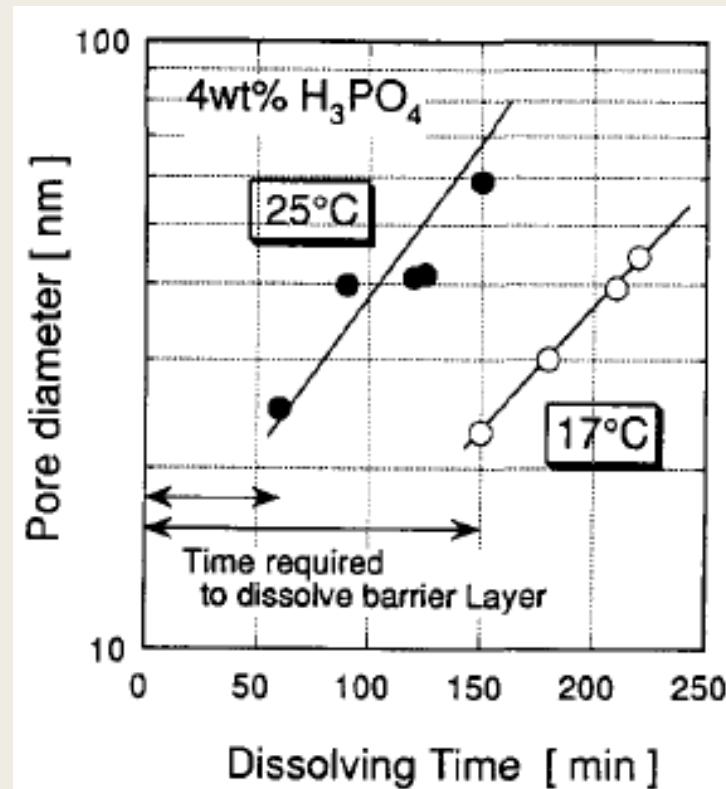
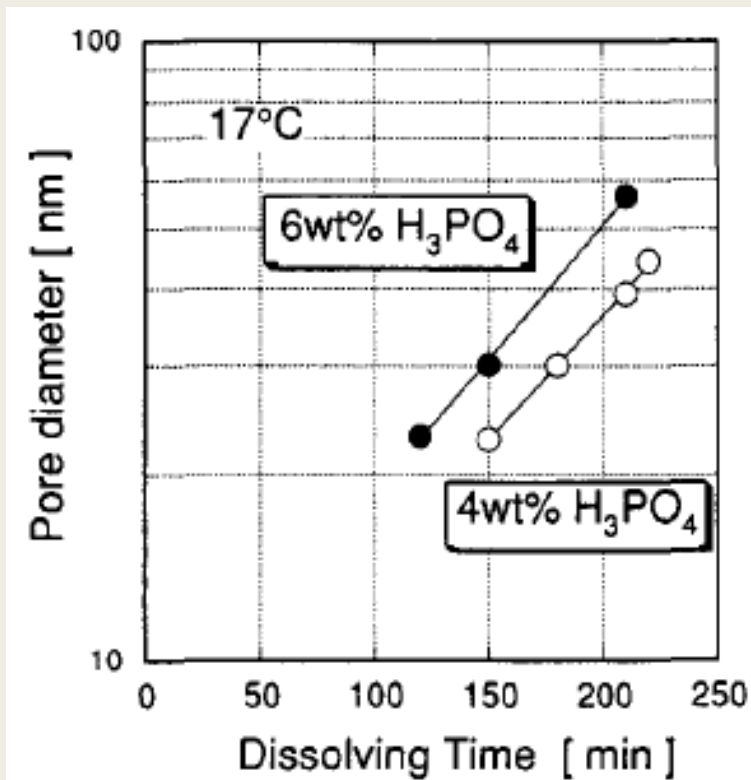


(d)	$j = 86 \text{ mAcm}^{-1}$	$j = 881 \text{ mAcm}^{-1}$
$\gamma_1 (= b/a)$	$0.41 \pm 0.04$	$0.32 \pm 0.04$
$\gamma_2 (= c/a)$	$0.62 \pm 0.10$	$0.68 \pm 0.10$
$D_p^{\text{Max}}/D_{\text{int}}$	$0.35 \pm 0.03$	$0.34 \pm 0.02$
$D_p^{\text{Min}}/D_{\text{int}}$	$0.20 \pm 0.03$	$0.19 \pm 0.01$
$\theta$	$43.5 \pm 1.8^\circ$	$39.4 \pm 1.9^\circ$
$AR_{\text{HA}} (= t_b/U)$	$0.90 \pm 0.01$	$0.83 \pm 0.02$

# Промяна на структурата след анодиране

Разширяване на порите – възможно е поради анизотропното (не еднакво в трите измерения) разтваряне на анодния оксид. Той се разтваря със значително по-голяма скорост в посока изтъняване на стените на клетките, от колкото на дебелината на слоя.

влияние на концентрацията и температурата

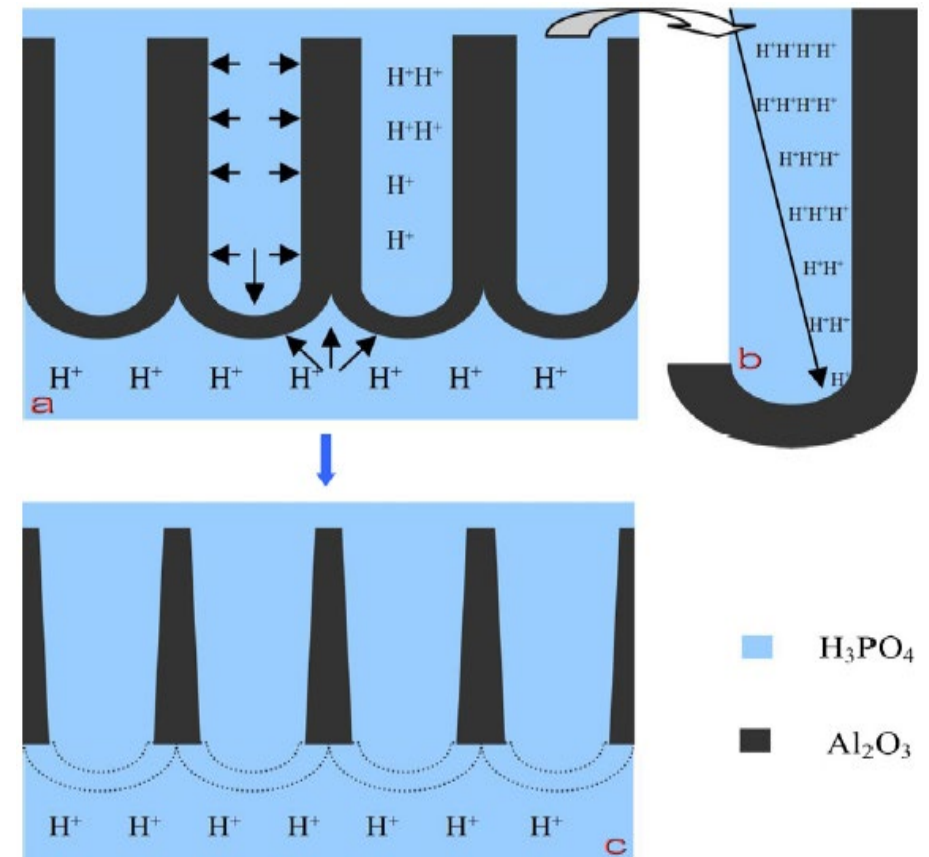


след разширяване:  
5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 35°C, 30 min  
крайна дебелина ~7 μm

# Промяна на структурата след анодиране

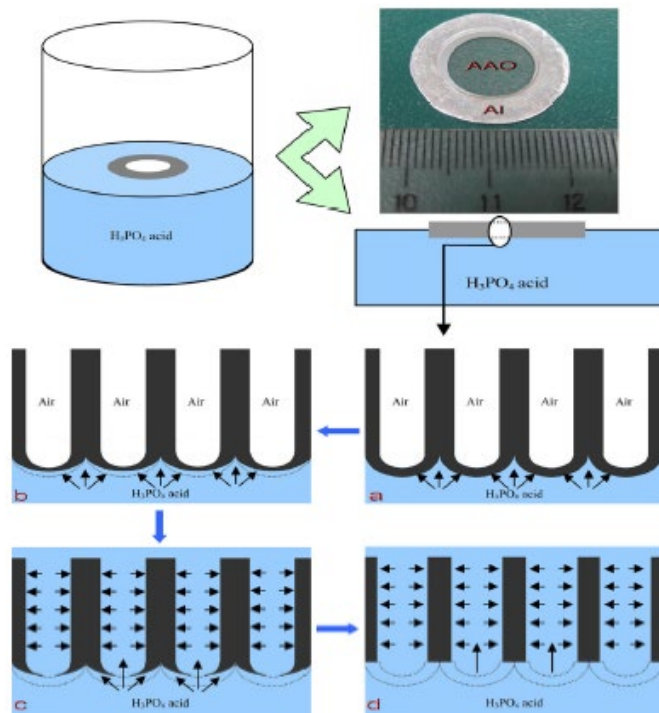
Разширяване на порите с кисел разтвор :

- Престоят в кисел разтвор (напр. фосфорна или оксалова киселина) на мембрана от аноден алуминиев оксид с бариерен слой води до конично сечение на порите със стесняване към бариерния слой.

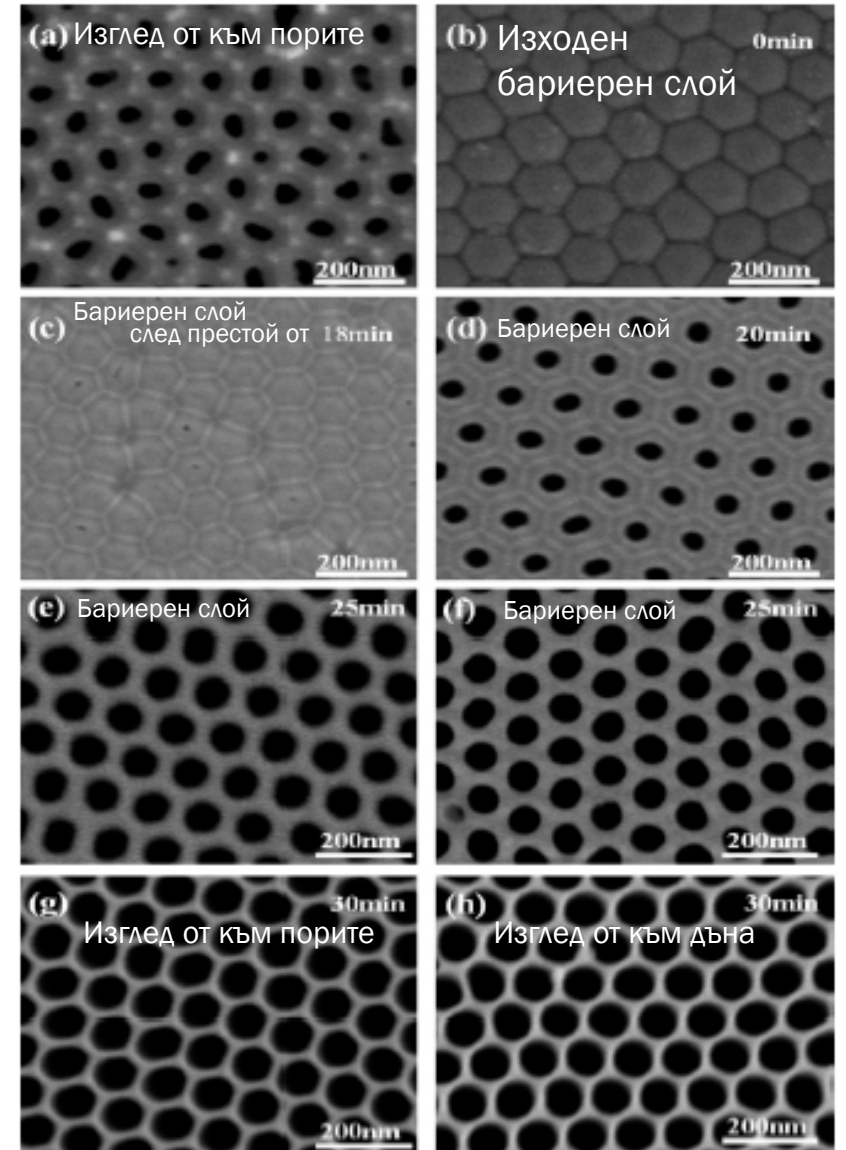


# Промяна на структурата след анодиране

Престоят в кисел разтвор на мембрана от аноден алуминиев оксид без бариерен слой води до цилиндрично сечение на порите



Схематично представяне на разширяване на порите след предварително отстраняване на бариерния слой.



# Предимства на нанопорестия ААО

- висока плътност на порите;
- прецизно и възпроизводимо регулиране на размера на порите;
- термична и електрична стабилност;
- висока твърдост и якост на натиск;
- широка област на оптична прозрачност;
- евтин и непретенциозен метод за получаване.

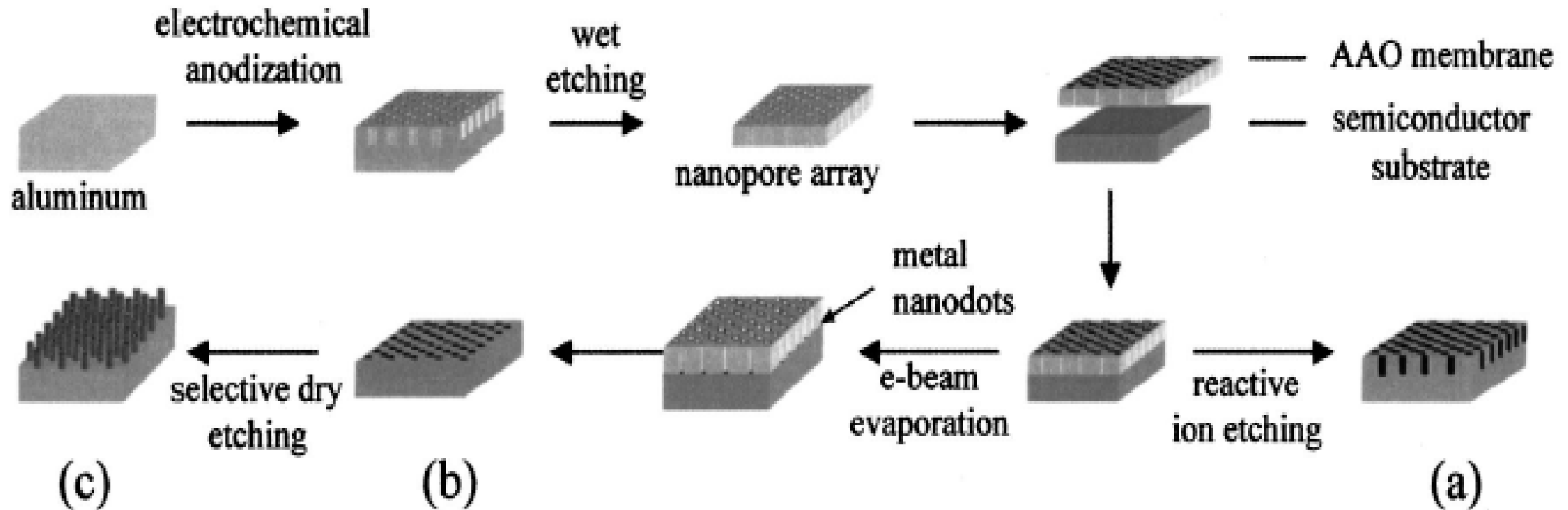
# Приложение на ААО

- различни типове сензори (налягане, температура, концентрация, скорост и т.н.);
- микронагреватели;
- мембрани за ултра- и нанофилтрация;
- матрица за израстване на подредени нанотелчета;
- шаблон за нанолитография;

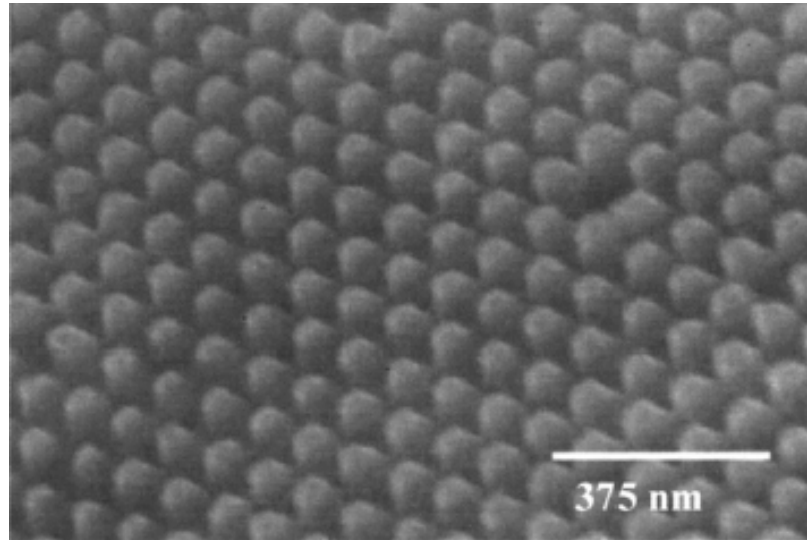


# Приложение на ААО

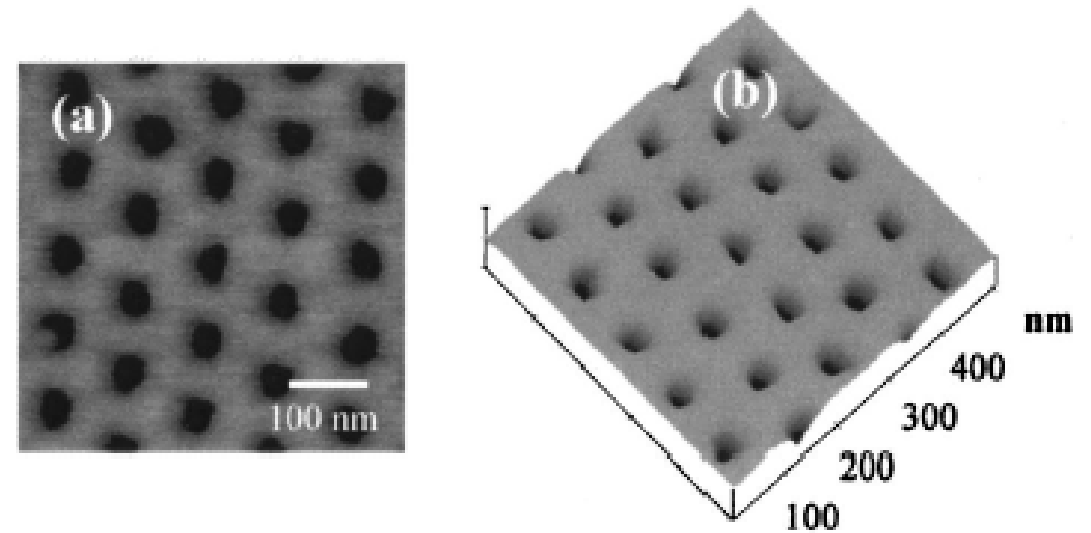
- шаблон от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -мембрана за нанолитография за получаване на супер решетъчни структури от Si, GaAs и GaN субстрати чрез йонно ецване.



# Приложение на ААО



SEM изображение на подредени наноточки от Si



Изображение от атомно-силов микроскоп на нанопорест GaAs след ецване през маска от ААО:  
(а) изглед от горе и (б) 3D изображение

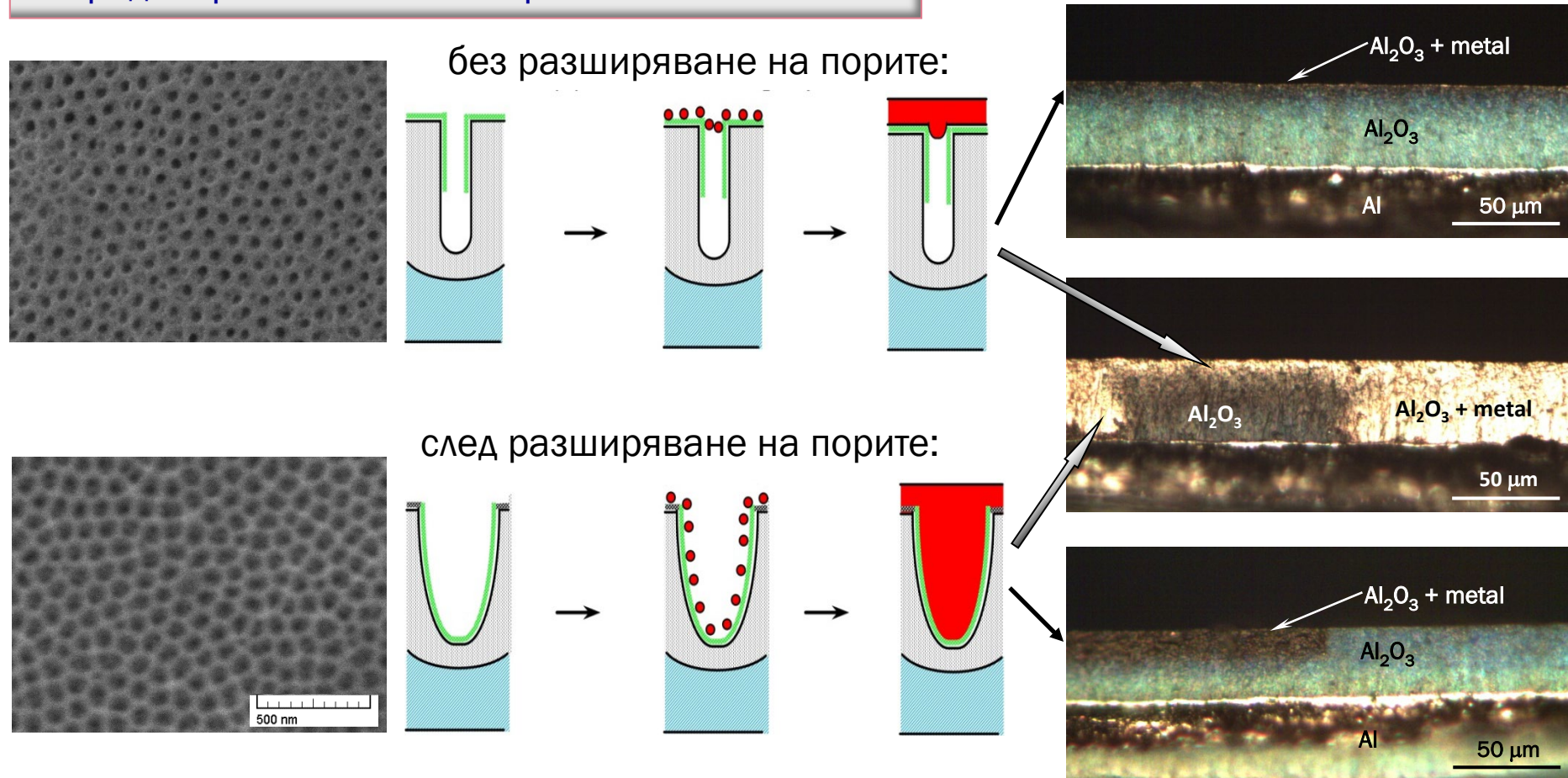
Условия за сухо ецване:

Substrate	Si	GaAs	GaN
Gas	$\text{CBrF}_3 + \text{CF}_4$	$\text{BCl}_3$	$\text{Cl}_2$
Flow rate (sccm)	10+2	20	60
Pressure (mTorr)	70	15	80
Power (W)	80	100	200

## Приложение:

- проводящи изображения върху диелектрична повърхност
- различни сензори (за газ, температура, налягане и др.)
- микронагреватели . . .

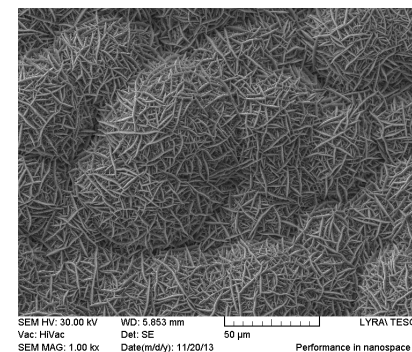
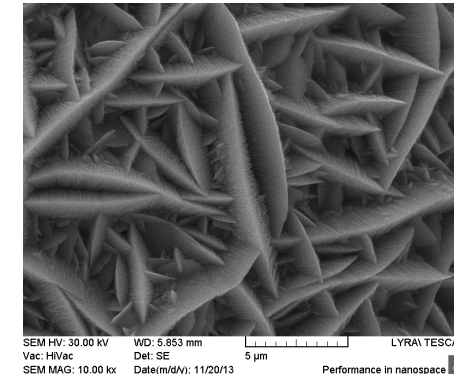
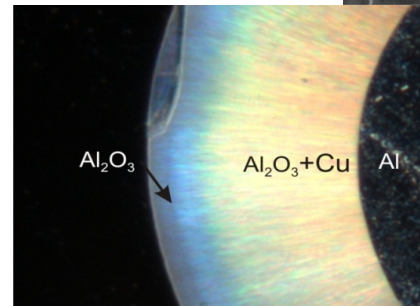
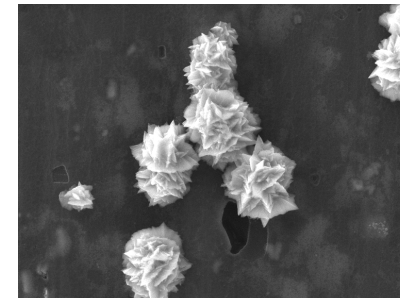
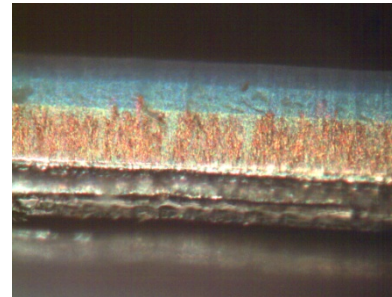
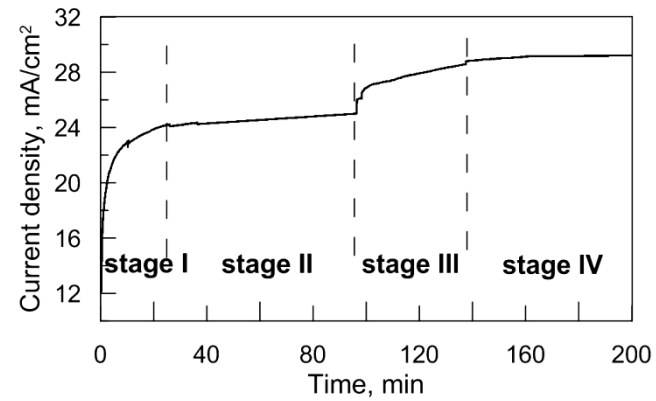
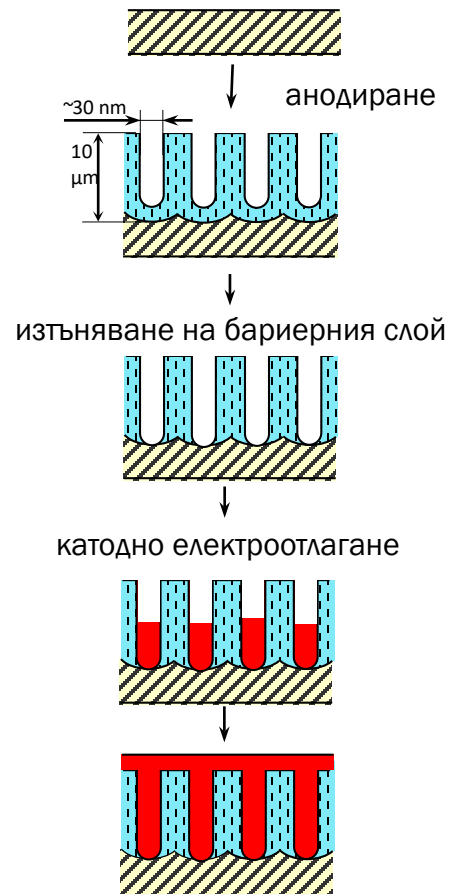
Химично метализиране на различна дълбочина според ширината на nanopорите:



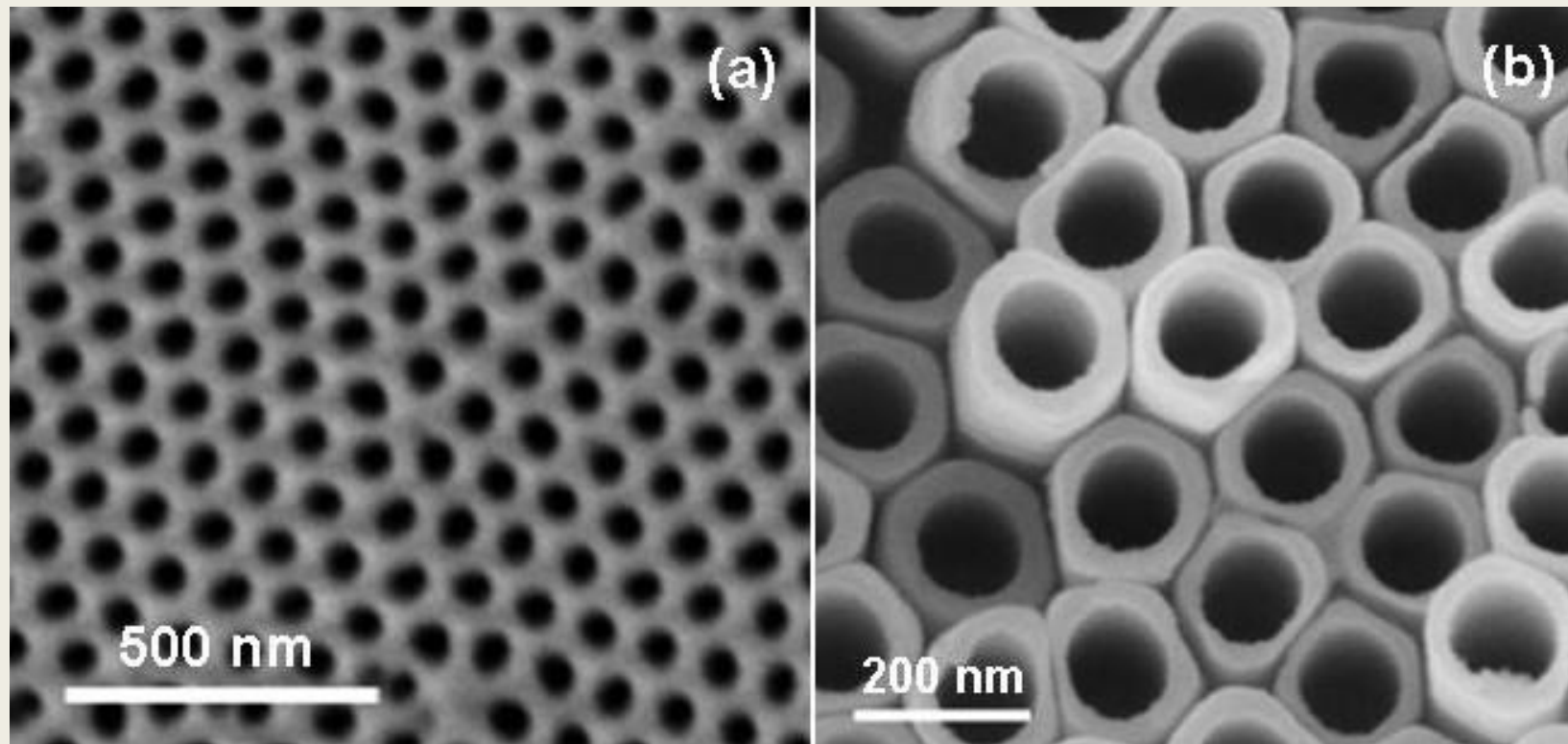
# Приложение на ААО



Пример: електрохимично запълване на нанопори с метал

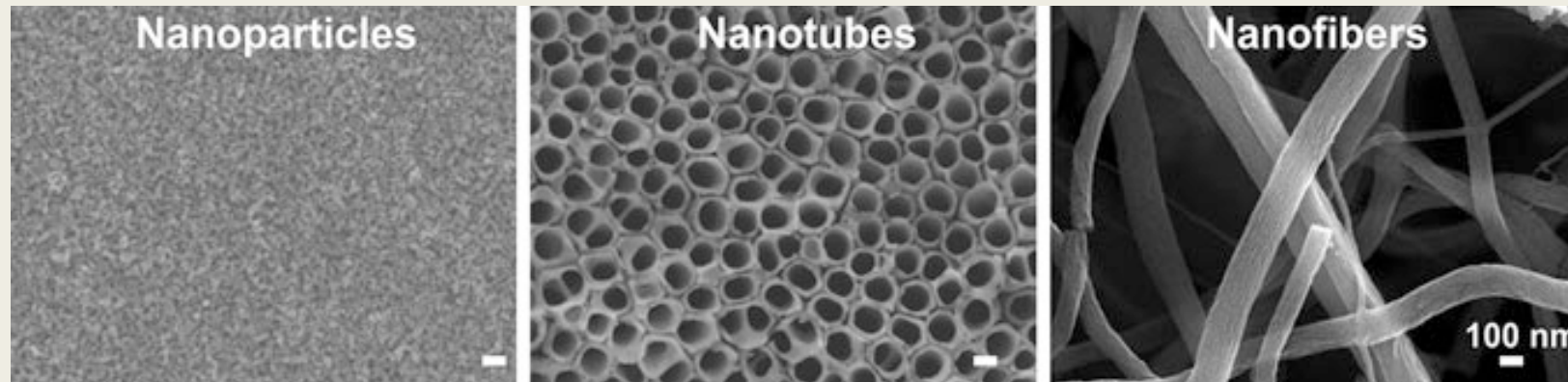


Нанокмпозитен материал



Типични SEM изображения на слоеве от аноден алуминиев AAO (a) и титанов ATO (b) оксид. AAO филмът се приготвя чрез двуетапно анодиране: алуминиева пластина се анодира в 0,3 М оксалова киселина при 40 V в продължение на 3 часа, слой от порест оксид се отстранява чрез смесен разтвор на хромова и фосфорна киселина и пластината се анодира отново за 10 ч. ATO филмът се формира при анодиращо напрежение 60 V за 16 часа

# TiO<sub>2</sub> - получаване



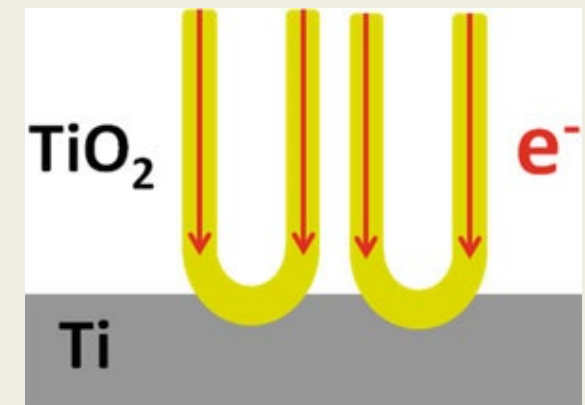
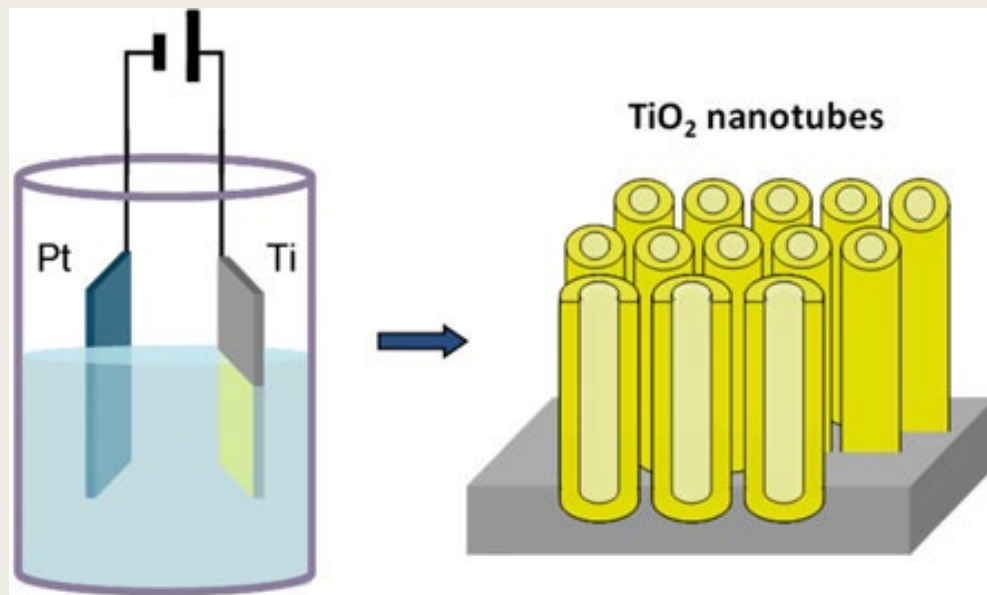
- хидротермален
- зол-гел
- послойно атомно отлагане
- електрохимично – предимства:

свободни или под форма на кълстери  
нанотръбички с различен размер

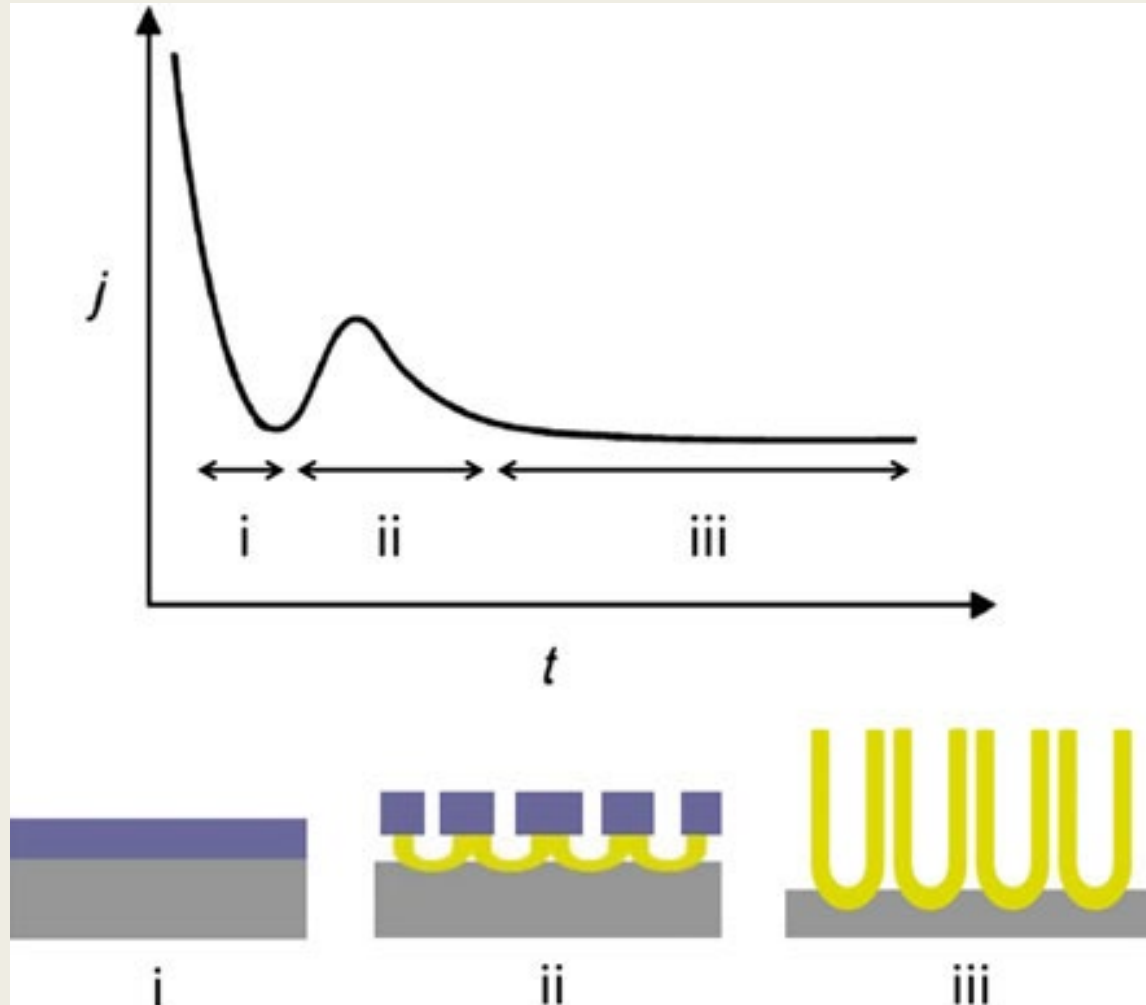
- бързо израстване,
- възпроизводим контрол на размерите,
- подредени нанотръбички,
- евтин и непретенциозен метод

# Електрохимичен синтез на $\text{TiO}_2$

- Кисели електролити (HF) – до няколко стотин нанометра (15-25 V)
- Буферирани неутрални електролити (NaF, KF,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) – до няколко  $\mu\text{m}$
- Безводни органични полярни електролити (етиленгликол) – до 1 mm (80-120 V)



# Етапи на израстване на аноден $\text{TiO}_2$



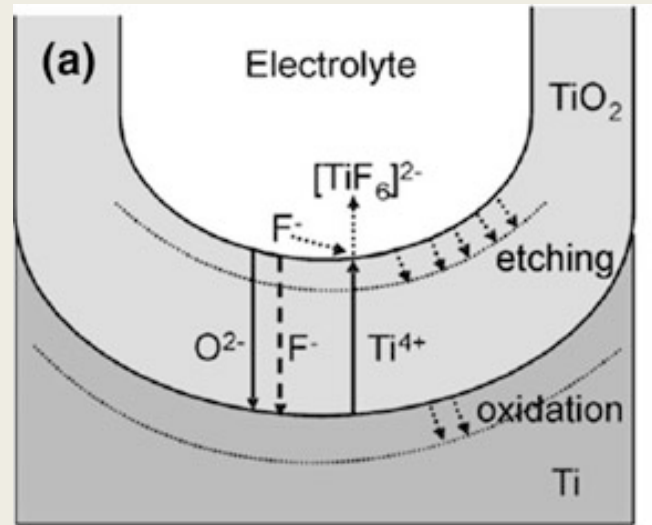
- **начален етап** – плътен слой (1-2 min)



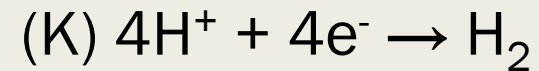
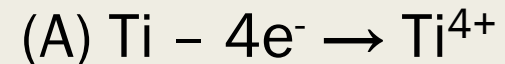
- **втори етап** – начало на порест слой (10-15 min)
- **трети етап** - установяване на квазистатично състояние



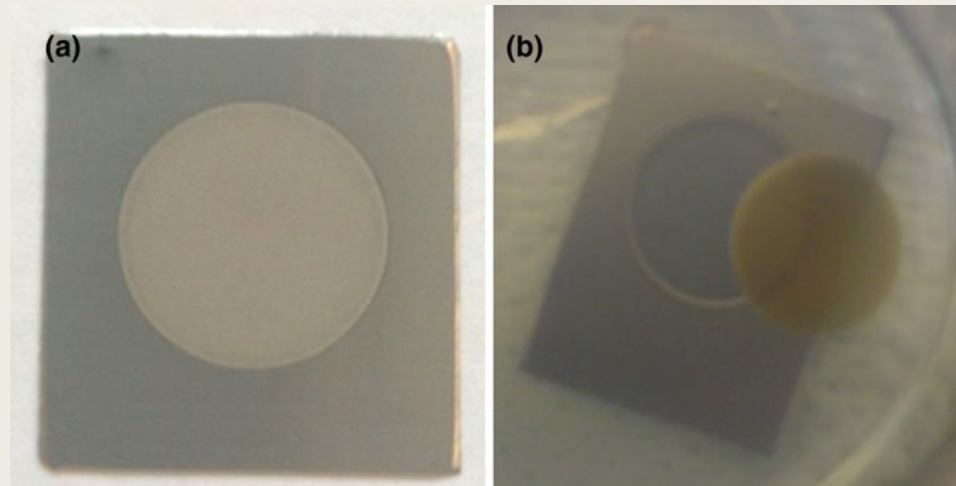
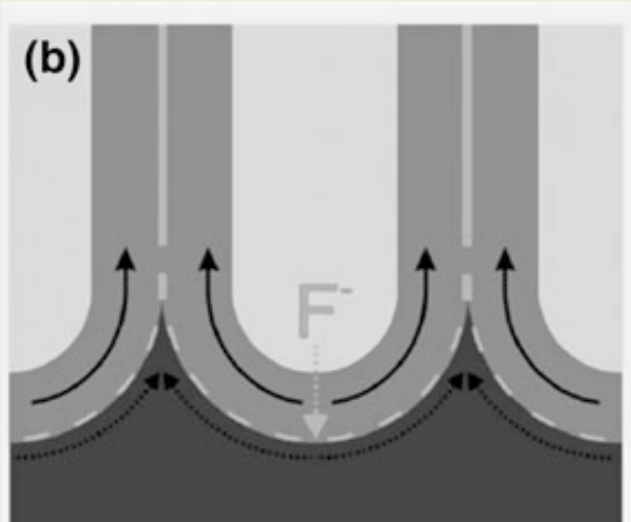
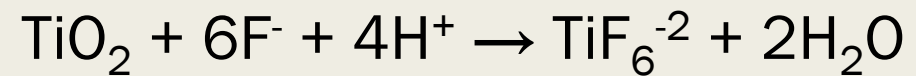
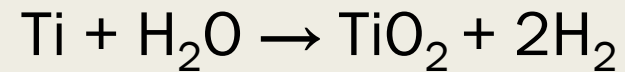
# Процеси при формиране на $\text{TiO}_2$

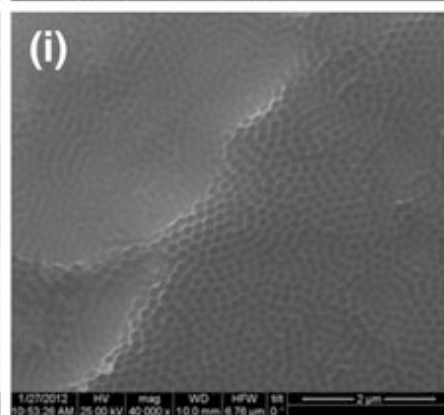
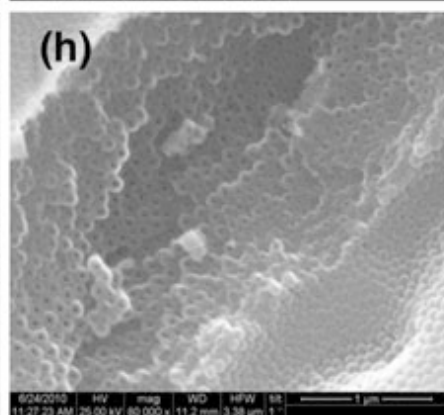
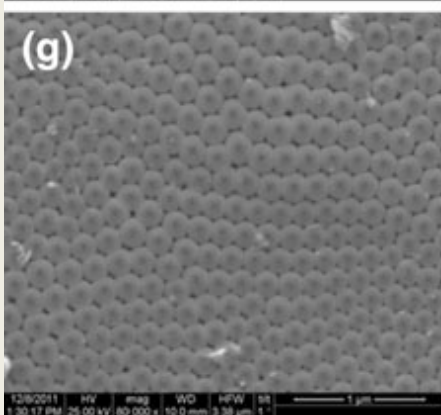
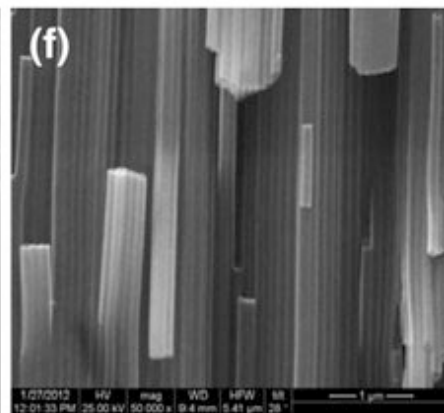
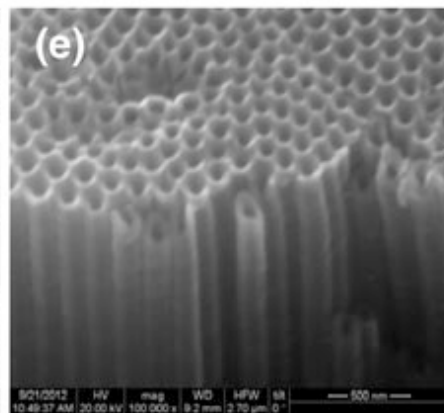
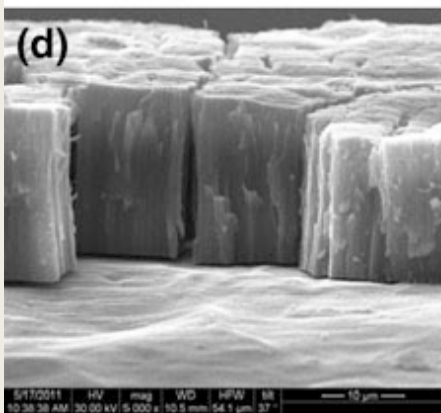
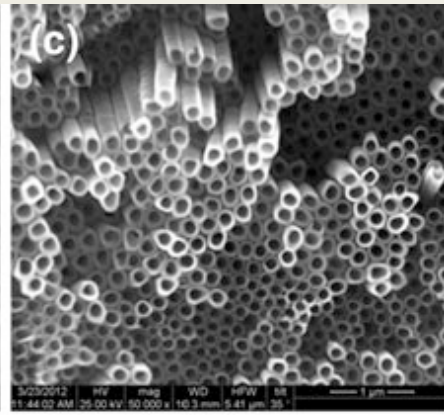
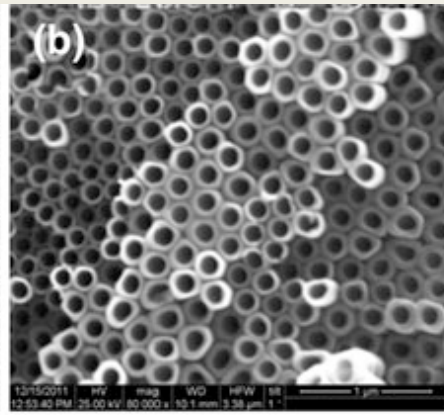
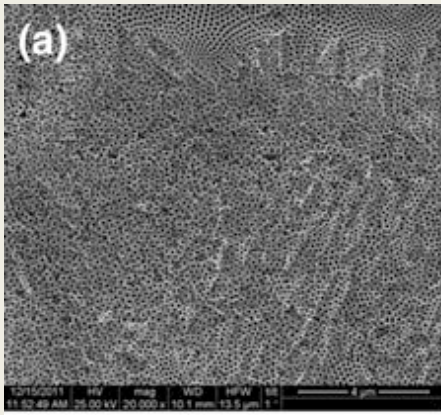


➤ електрохимичено разтваряне:



➤ химично разтваряне





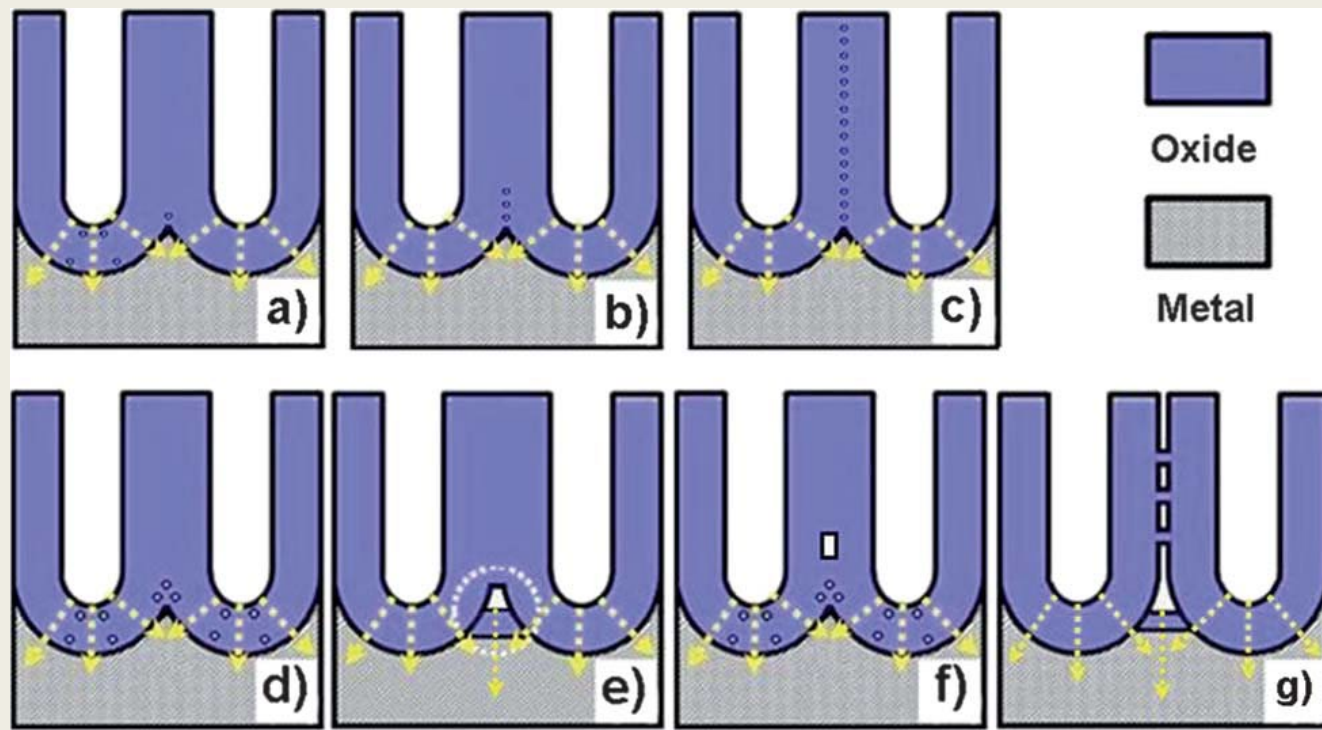
ИЗГЛЕД ОТ:

ГОРЕ – граница  $\text{TiO}_2$ /електролит

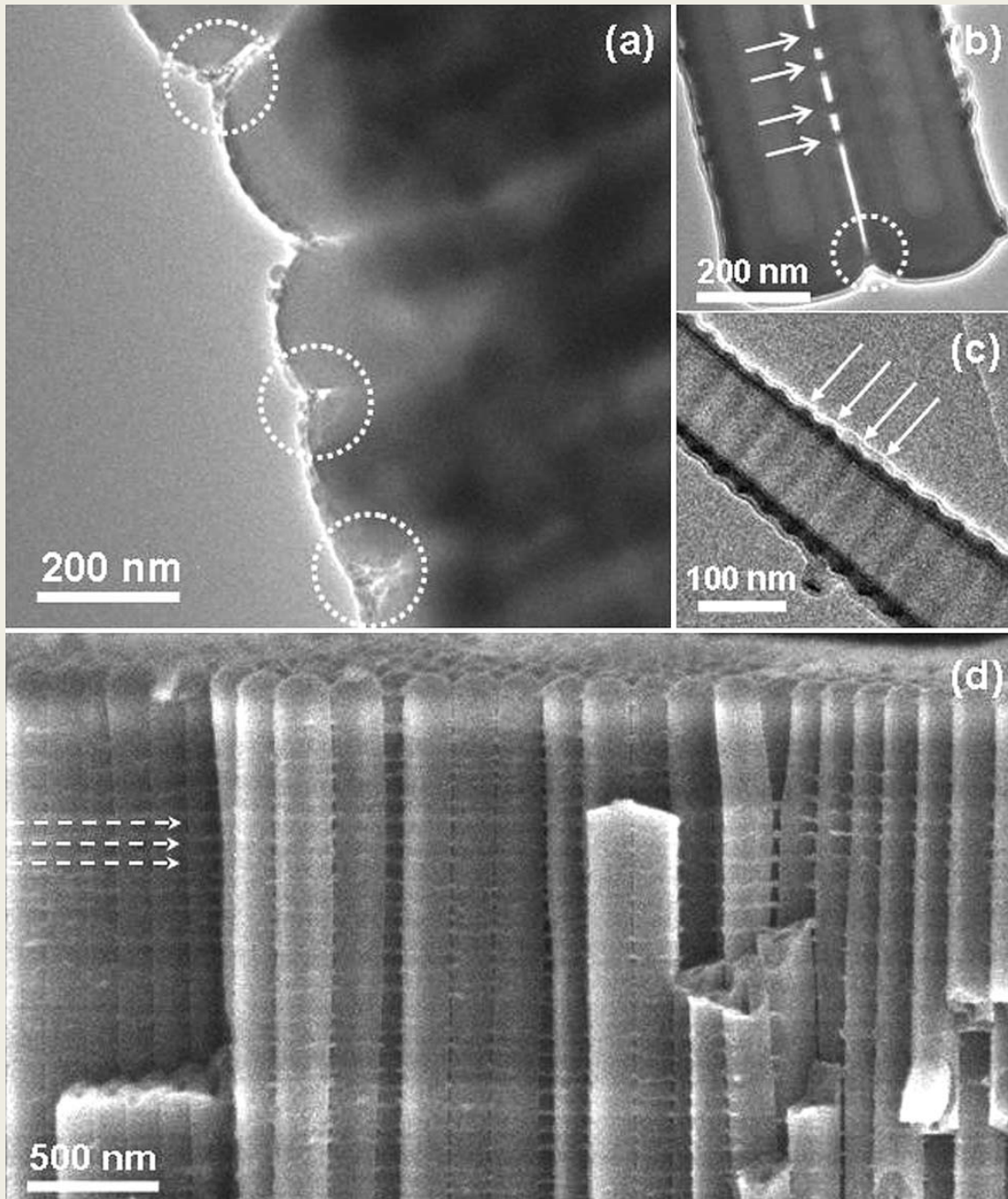
СТРАНИЧНО

ДОЛУ – граница  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$

# Формиране на нанопори при различна степен на диелектричния пробив



Схематична диаграма, илюстрираща образуването на нанопорьозни анодни оксиди, когато степента на локализиран диелектричен пробив е ниска (a-c), и образуването на нанотръбни анодни оксиди с ръбове между съседните тръби, когато степента на локализиран диелектричен пробив е висока (d-g). Стрелките показват потенциалните посоки на движение навътре на кислородните аниони.



- (a) TEM изображения, показващи типични дъна на нанотръби от аноден  $\text{TiO}_2$ ,
- (b) две съседни нанотръби с периодично разположени O-пръстени като хребети около стените,
- (c) единична нанотръба с груба външна повърхност.
- (d) SEM изображение на голяма площ от напречно сечение на нанотръбички от аноден титанов диоксид с ръбове като O-пръстени

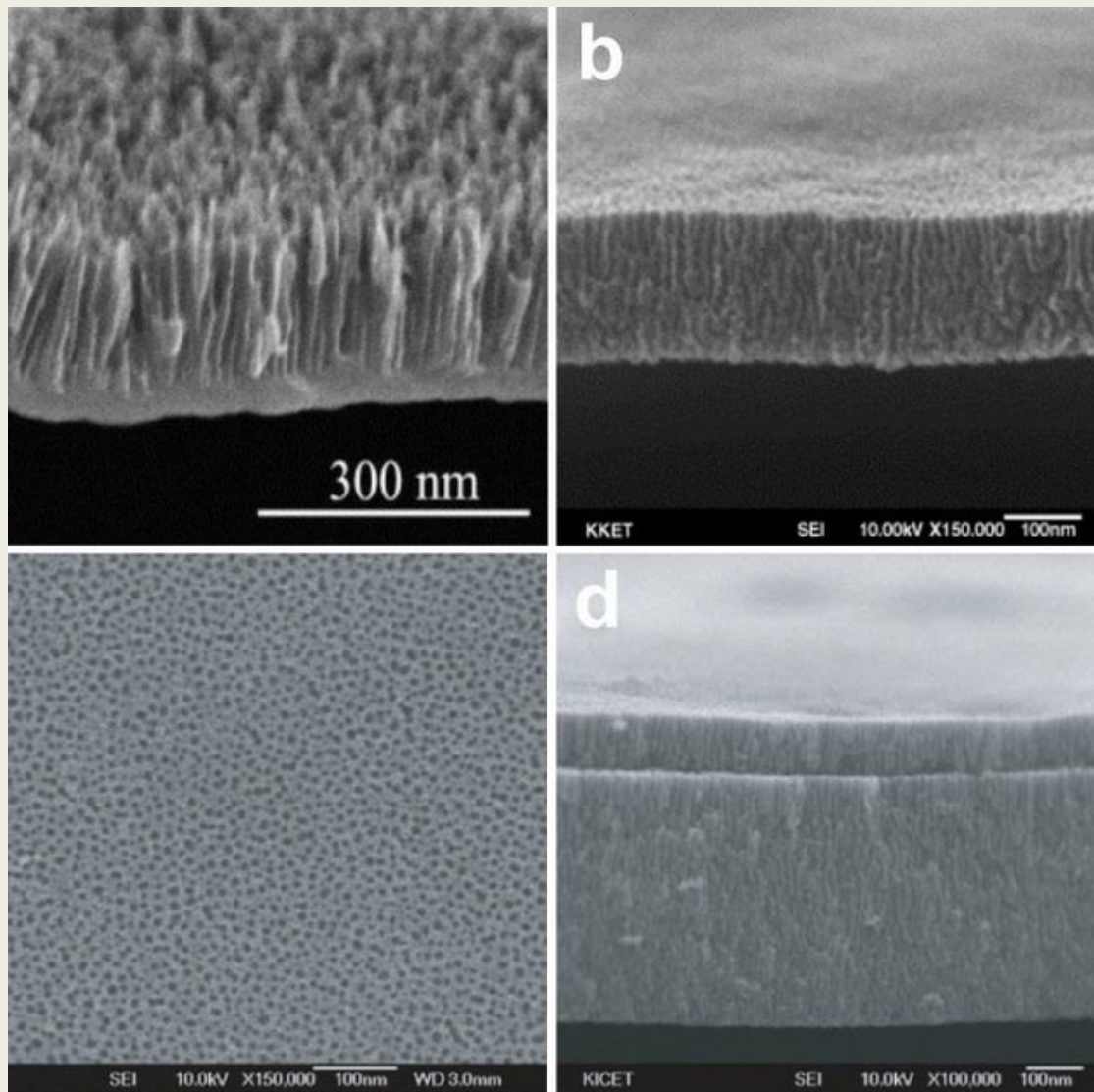
# Приложение на $\text{TiO}_2$

- Фотоволтаици
- Фотокатализ
- Фотоэлектролиза
- Газови сензори
- Биомедицински импланти
- батерии

# Други метали

- Хафний – висока химична и термична стабилност, висок отражателен индекс и относително висока диелектрична константа ( 50 V, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.2 wt% NaF)
- Ниобий – Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - приложение за газови сензори, катализа, оптични и електрохромни устлойства. Дебелина до 0,5 μm от 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 wt% HF and 1.5% HF
- Тантал – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – оптични устройства и защитни покрития за химични процеси,
  - от електролити на сярна и фосфорна киселина, натриев сулфат – аморфен
  - от 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 wt % HF – 20 V – самоподреден порест оксиден слой
- Волфрам – WO<sub>3</sub> - Газови сензори, електрохромни и фотохромни процеси – оксалова при 35V
- Ванадий - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – от натриев тартарат

# Аноден $\text{Nb}_2\text{O}_5$ за преобразуване на слънчева енергия

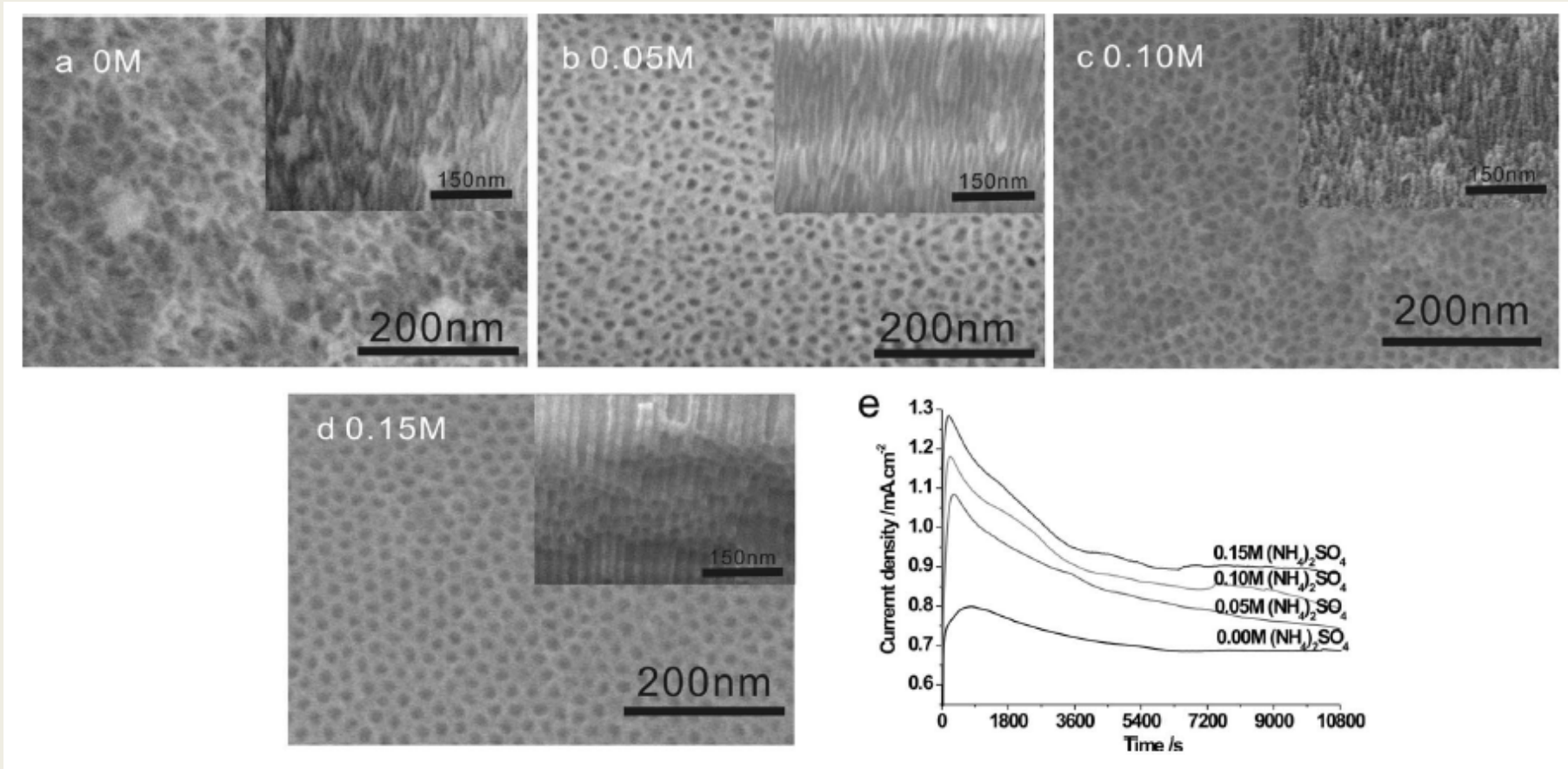


(a) FESEM изображение на напречно сечение на  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  NTs, анодирани в  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ wt\% HF}$  (10 минути, 20 V).

(b) FESEM изображение на напречно сечение на  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , анодиран в  $1\text{ wt\% HF} + 1\text{ M H}_3\text{PO}_4$  (1 h, 2.5 V).

(c & d) Изглед отгоре и FESEM изображения на напречно сечение на порьозен  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , приготвен чрез анодиране - отгряване, анодизация в  $1\text{ тегл.\% HF} + 1\text{ M H}_3\text{PO}_4$  ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 2,5 V, 2 h).

# Аноден $\text{Ta}_2\text{O}_5$



SEM изглед отгоре на нанопорести  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  филми, израстнати анодно в 0,2 М  $\text{NH}_4\text{F}$ , съдържащ етиленгликол 5 vol %/глицерол електролит при 20 V с различни количества  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

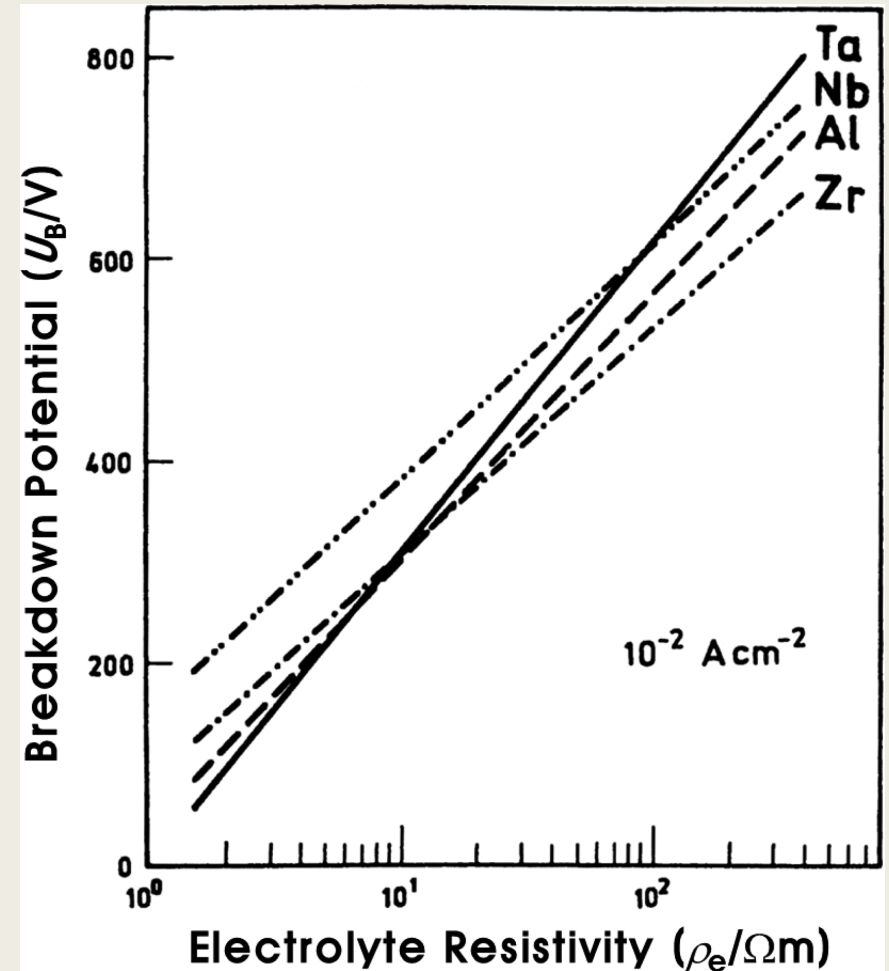
(a) 0, (b) 0,05, (c) 0,05 и (d) 0,15.

(b) Преходни токове записани по време на анодирането на Ta в a-d.



# Фактори влияещи върху пробивното напрежение

- Природа на анодирания метал  
Zr (300 V) > Al (245 V) > Ta (200 V) > Nb (190 V)
- Електролит – природа, концентрация  
$$U_B = A + B \log \rho_e$$
- Плътност на тока – слабо влияние (500 пъти увеличение намаля до до 15%); води до увеличаване на дефектите;  $U_{MB} = A_{MB} + B_{MB} \log j$   
 $A_{MB}$  и  $B_{MB}$  зависят от йонния състав на електролита
- Други фактори - състояние на повърхността (дефекти), температура...



# Литературни източници:

- Dusan Losic, Abel Santos, Electrochemically Engineered Nanoporous Materials: Methods, Properties and Applications, Springer, Springer International Publishing Switzerland 2015, ISSN 2196-2812 (electronic), DOI 10.1007/978-3-319-20346-1
- Woo Lee, Sang-Joon Park, Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures, Chem. Rev. 2014, 114, 7487–7556, [dx.doi.org/10.1021/cr500002z](https://doi.org/10.1021/cr500002z)
- Zixue Su, Wuzong Zhou, Feilong Jiang and Maochun Hong, Anodic formation of nanoporous and nanotubular metal oxides, J. Mater. Chem., 2012, 22, 535-544, DOI: 10.1039/c1jm13338a
- A.M.M. Jani, D. Losic, N.H. Voelcker, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, Progress in Materials Science 58 (2013) 636–704