

# ELEKTROCHEMICAL PREPARATION OF NANOSTRUCTURES FOR ELECTRODE SURFACE MODIFICATION

**Matej Dzuro**

Bachelor Degree Programme (3), FEEC BUT

E-mail: xdzuro01@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Jana Drbohlavová

E-mail: drbohla@feec.vutbr.cz

**Abstract:** This work deals with the preparation of nanostructured electrode surface by nonlithographic methods, mainly by using anodized aluminum oxide template. Emphasis is placed on the impact of conditions in the properties during anodization of created nanostructured arrays. Furthermore, the work discusses the use of nanostructured surfaces in practice, more emphasis is placed on the use of nanodots.

**Keywords:** Nanostructure, electrode, anodization, nonlithographic methods, template, anodized aluminium oxide, sensor

## 1. ÚVOD

Veľká výzva pri výrobe nanoštruktúrovaných povrchov je v jednotnosti a reprodukovateľnosti veľkosti nanoštruktúr a ich priestorového usporiadania. Rýchly, lacný a ľahko reprodukovateľný spôsob vytvorenia nanoštruktúrovaného povrchu na substrátoch sú nelitografické metódy využívajúce určitú šablónu alebo masku (tzv. template based methods).

Kvantové bodky môžu byť po vyžihaní vďaka fluorescenčnému efektu využité napríklad v optických senzoch o čo sa snažím v nadväzujúcej bakalárskej práci.

## 2. VÝROBA NANOŠTRUKTÚROVANÝCH POVRCHOV

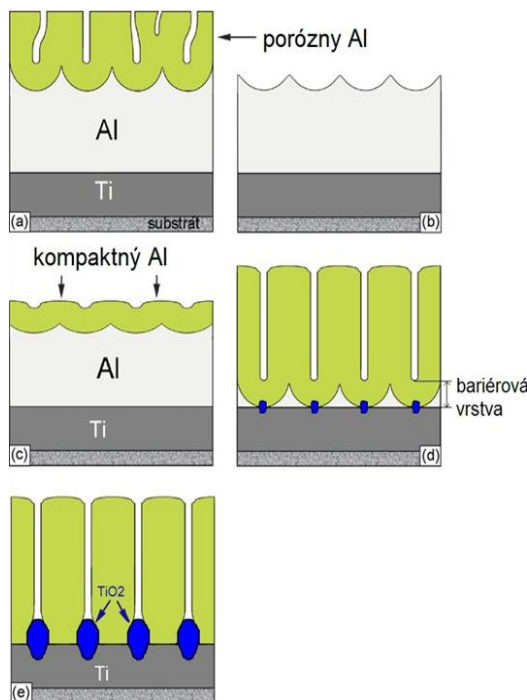
Medzi efektívne nelitografické metódy pre prípravu nanoštruktúrovaných povrchov patria tzv. template-based methods s využitím určitej periodicky usporiadanej šablóny (inými slovami masky, ev. membrány). Existuje celý rad materiálov, ktoré sa dajú využiť na tento účel. Jedným z najpoužívanejších materiálov je membrána anodizovaného oxidu hliníka (z anglického anodized aluminium oxide - AAO), ktorá obsahuje hexagonálne usporiadané polia nanopórov. Tieto samoorganizované póry sú tvorené pri starostlivo kontrolovanom procese anodizácie vysoko čistého hliníka v kyslom elektrolyte. Priemer pórov je laditeľný v širokom rozmedzí (od 3 do stoviek nm), čo robí z AAO ideálnu šablónu pre výrobu usporiadaných nanoštruktúrovaných polí. Pri použití tejto šablóny bolo vyvinutých viacero nanoštruktúr ako nanobodky, nanovláčka, nanostĺpiky, nanotrúbky a iné.[1, 2]

### 2.1. PRÍPRAVA ŠABLÓNY Z ANODIZOVANÉHO OXIDU HLINÍKA

Pri procese anodizácie je medzi katódou a tenkou vrstvou hliníku, ktorá slúži ako anóda, vytvorený elektrický obvod. Počas anodizácie sa najprv formuje bariérová vrstva (planar barrier film) nasledovaná vznikom pórov. To vedie k formovaniu relatívne pravidelnej anodickej vrstvy s pórmí. Táto izolačná vrstva je udržiavaná počas nasledujúceho oxidačného rastu ako zaoblená vrstva oxidu na dne pórov.[1]

## 2.2. VÝROBA TiO<sub>2</sub> NANOBODIEK POMOCOU AAO ŠABLÓNY

Aby sa dali kontrolovať rozmery a rozmiestnenie TiO<sub>2</sub> nanoštruktúr, je k ich výrobe používaná AAO šablóna. Samo-organizované polia nanobodiek sa formujú pri elektrochemickej anodizácii Al/Ti vrstvy napríklad na kremíkovom substráte. Keď je anodizácia vrchnej vrstvy Al hotová, začína anodická oxidácia Ti vrstvy a je obmedzená na oblasť pórov práve vytvorenej AAO vrstvy. Vzniká pole nanobodiek tvorených TiO<sub>2</sub> usporiadaných presne podľa hexagonálnej štruktúry AAO šablóny. Nanobodky môžu mať nepravidelný tvar kvôli nehomogénemu rozhraniu vrstiev Al a Ti, kde môže prebehnúť nerovnomerná anodizácia.[1, 3]



Obrázok 1: Hlavné kroky pri výrobe TiO<sub>2</sub> nanobodiek; a) Čiastočné anodizovanie Al vrstvy, b) Odstránenie vrchnej poréznej vrstvy, c) Druhá anodizácia Al vrstvy, d) Bariérová vrstva sa dotýka Ti vrstvy, začína anodizácia Ti, e) Rast TiO<sub>2</sub> nanobodiek[4]

## 2.3. EXPERIMENTÁLNA PRÍPRAVA NANOBODIEK A FAKTORY PÔSOBIACE NA ICH VLASTNOSTI

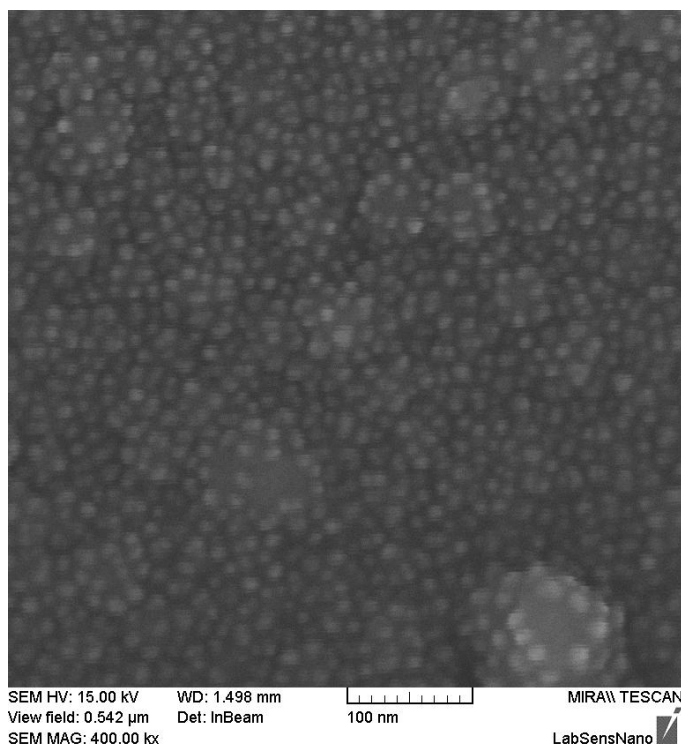
Nanoštrukturovaný povrch som pripravoval na n-dopovanom (dopant antimón) kremíkovom wafere, kde je na SiO<sub>2</sub> substráte naprášená vrstva Ti hrubá 100 nm a na nej naparená vrstva Al < 1 μm. Ako elektrolyt som použil 1-molárnu, 2-molárnu a 3-molárnu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri teplotách 11 a 22 °C a anodizačné napätie 5, 10, 15 a 20 V. AAO šablóna bola odleptaná pomocou vodného roztoku H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50 ml/l), CrO<sub>3</sub> (30 g/l). Charakterizácia vytvorených štruktúr prebehla pomocou elektrónového mikroskopu.

Medzi faktory pôsobiace na výsledné vlastnosti vytvorených nanoštruktúr pri samotnom procese ich výroby patrí veľkosť anodizačného napätia, teplota elektrolytu, druh elektrolytu, alebo doba anodizácie. Na výsledné rozmery a vlastnosti pórov v maske a tým aj na parametre nanoštruktúr samozrejme vplývajú aj vlastnosti Al vrstvy ako jej hrúbka a kvalita.

Porovnaním výsledkov pokusov pri rôznych podmienkach som zistil, že po znížení teploty elektrolytu z 22 °C na 11 °C sa predĺžila doba anodizácie hliníka viac ako dvojnásobne, pričom veľkosti vytvorených nanobodiek zostali rovnaké. V ďalších pokusoch sa po znížení priloženého napätia vytvorilo hustejšie pole nanobodiek a po zmene elektrolytu za silnejšiu kyselinu sírovú vznikli o takmer polovicu menšie bodky ako v predchádzajúcich prípadoch.

Ako ideálne podmienky na výrobu čo najmenších nanobodiek, alebo kvantových bodiek pre ďalšie pokračovanie práce som určil nasledujúce podmienky:

priložené napätie 5 V a ako elektrolyt použitá troj-molárna kyselina sírová pri teplote 11 °C.



Obrázok 2: Kvantové bodky vytvorené pri konečných ideálnych podmienkach

### 3. ZÁVER

V nadväzujúcej bakalárskej práci sa venujem možnosti modifikácie povrchu kvantových bodiek naparením zlata, následnej charakteristike takto upravených povrchov po vyžihaní a zisťovaním optimálneho spôsobu prípravy pre dosiahnutie čo najintenzívnejšej fluorescence, čo by mohlo byť využité práve v optických fluorescenčných senzoch.

### LITERATÚRA

- [1] DZURO, M.: Elektrochemická príprava nanostruktur pro modifikaci povrchu elektrod. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 28 s. Vedoucí semestrální práce Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D.
- [2] Chik, H.; Xu, J.: Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects.; 2004, Materials Science and Engineering, R 43 pp. 103 - 138.
- [3] Chen, P.-L.; Kuo, C.-T.; Pan, F.-M.; et al.: Preparation and phase transformation of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanodot arrays on sapphire substrates. American Institute of Physics, 2004, Applied Physics Letters, Volume 84, Number 19.
- [4] Mozalev, A.; Smith, A.J.; Borodin, S.; et al.: Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si.; Elsevier Ltd., 2008; Electrochimica Acta, Volume 54, pp. 935-945.