



Nanofabricação

Aula 4 – Prof. Gomes

17 jul 2008

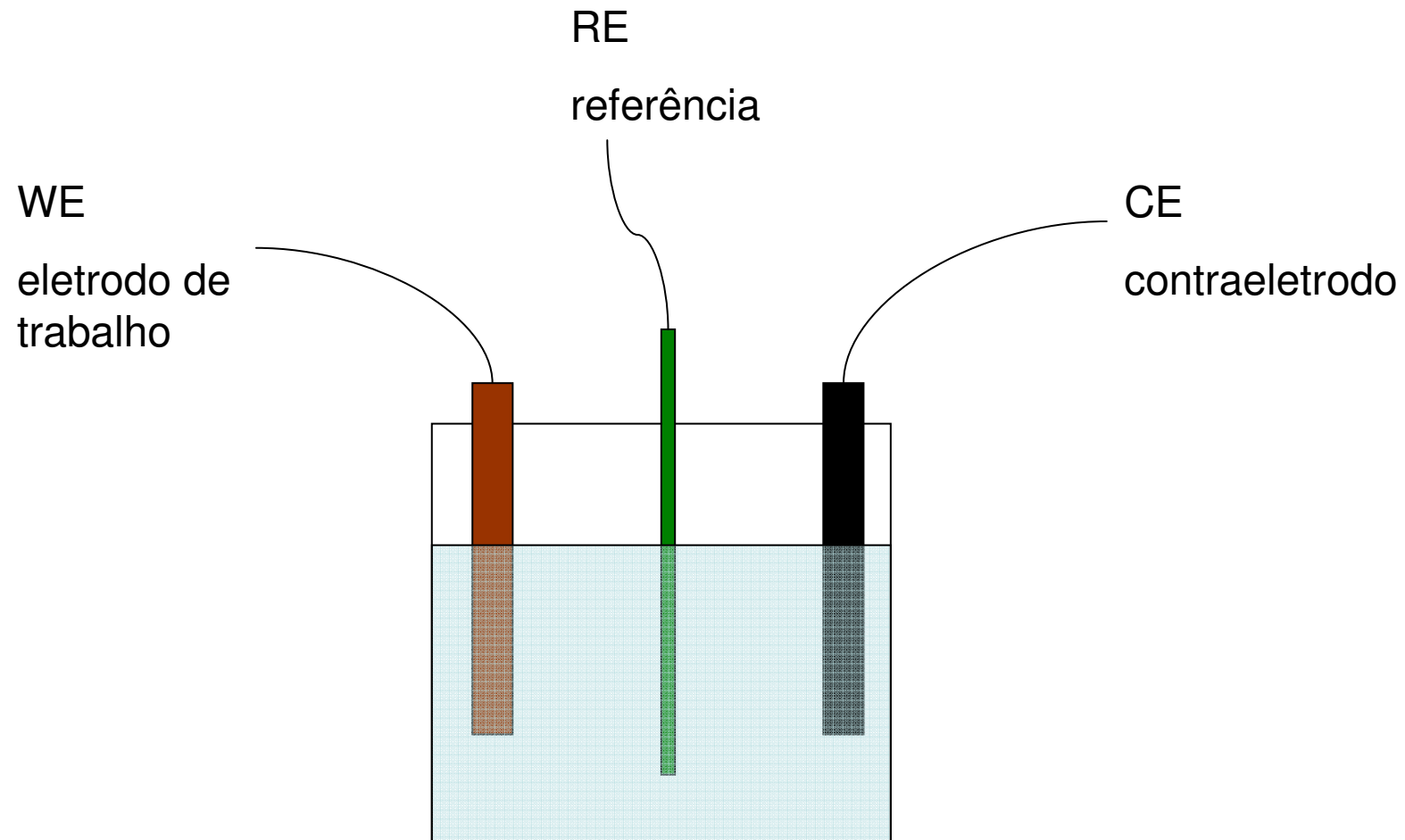


ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS

As principais técnicas de eletrodeposição são a galvanostática, a potenciostática, eletrodeposição espontânea (electroless) e deposição pulsada.

No método galvanostático, aplica-se uma corrente constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, medindo-se o valor de tensão entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência em função do tempo (cronopotenciometria) .

No método potenciostático, a tensão aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é constante, obtendo-se como resultado um sinal de corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, em função do tempo (cronogalvanometria).



CÉLULA ELETROQUÍMICA TÍPICA



A eletrodeposição espontânea ocorre, como sugere sua denominação, através de uma reação eletroquímica que não requer que se apliquem tensões ou correntes à célula eletroquímica. Na deposição pulsada são aplicados pulsos de corrente ou tensão à célula eletroquímica. Para todas estas técnicas, o tempo de deposição é um fator que controla a espessura do depósito.



ADSORÇÃO

O fenômeno de fixação de átomos, moléculas ou íons sobre um substrato é denominada adsorção e o ítem adsorvido recebe o nome de adátomo, admolécula ou adíon, respectivamente. Existem dois tipos básicos de adsorção: a física ou fisissorção e a química ou quimissorção. Nesta última, as forças de atração químicas de adsorção, geralmente ligações covalentes, agem entre a superfície e o material adsorvido (adsorbato). Assim, há uma combinação química entre o substrato e o adsorbato onde elétrons são compartilhados e/ou transferidos e novas configurações eletrônicas podem se formar através deste processo.



Já na fisissorção, as forças físicas de adsorção, van der Waals ou eletrostáticas, é que atuam, não havendo transferência/compartilhamento de elétrons.

A energia de adsorção para espécies adsorvidas por quimissorção é maior que para aquelas por fisissorção. Valores típicos para quimissorção são da ordem de 20 a 100 kcal/mol e para fisissorção, em torno de 5 kcal/mol.

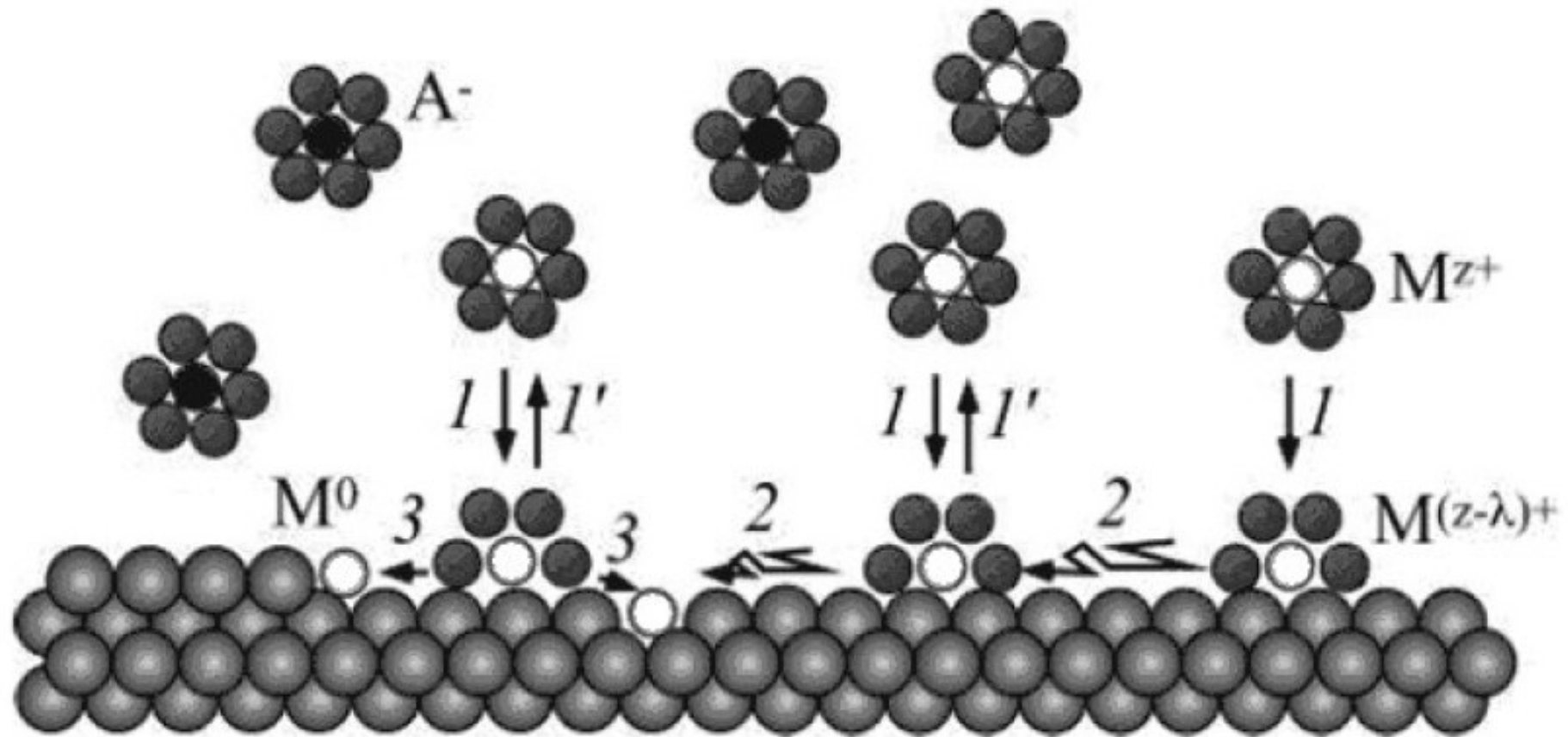


PROCESSOS ENVOLVIDOS NA ELETRODEPOSIÇÃO

Normalmente, em um processo de eletrodeposição, o material não é depositado sobre o substrato como camadas monoatômicas contínuas (modo Frank van der Merwe).

A Fig. ilustra em maiores detalhes os processos envolvidos na eletrodeposição de metais, desde seu estado ionizado, no interior (“bulk”) da solução até sua adsorção ao substrato. Os círculos pretos representam os ânions, enquanto os círculos brancos representam os íons metálicos. Os círculos cinza claros correspondem ao substrato metálico e os cinza escuros às moléculas de água (solvente).

Diferentemente do crescimento em sistemas que utilizam alto vácuo, no processo de eletrodeposição as espécies metálicas que chegam na superfície são íons cercados ou por uma camada de moléculas de água, chamada camada de solvatação, ou de íons, sendo chamada camada de complexação, ambos os casos correspondendo aos círculos cinza escuros na Fig.



Processos envolvidos na eletrodeposição.



A camada de complexação é mais fortemente ligada do que a camada de solvatação. A eletrodeposição implica na perda dessa camada circundante e na captura de um ou vários elétrons do substrato (processo 1)

Quando o íon metálico é adsorvido na superfície do eletrodo, ele é totalmente ou parcialmente neutralizado. O íon metálico torna-se inicialmente um adátomo fracamente fisissorvido, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico na solução e o metálico no depósito. Este adátomo pode se deslocar por sobre a superfície do eletrodo de trabalho até encontrar alguma irregularidade na mesma.



Tal irregularidade pode ser algum defeito ou rugosidade na superfície do eletrodo, como também uma impureza ou um núcleo de crescimento do depósito. Os adátomos em movimento podem ainda se fixar em sítios específicos na superfície do substrato que possuam menor resistividade e/ou maior concentração de cargas elétricas. Para que o adátomo passe para o estado metálico há um dispêndio de energia.



Caso o átomo metálico se fixe diretamente ao substrato (composto de material diferente), a energia gasta para formar este núcleo de crescimento (Energia de Nucleação) é maior do que a gasta para formar uma ligação metal-metal. O crescimento dos diversos núcleos dão origem à formação de grãos. A morfologia final do filme metálico eletrodepositado por processo de crescimento tridimensional é portanto granular. Em resumo, nos instantes iniciais da eletrodeposição ocorre a formação e o crescimento dos núcleos (nucleação) e a área eletroativa aumenta rapidamente



Conforme as bordas dos grãos se encontram (coalescência), a área eletroativa diminui. A partir deste ponto, a taxa de reação (deposição) poderá ficar mais sujeita à influência do transporte de massa (difusão dos íons do seio da solução para a superfície do eletrodo).



O fenômeno da nucleação pode ocorrer de dois modos distintos: nucleação progressiva e nucleação instantânea. Na nucleação progressiva os núcleos de crescimento do depósito vão surgindo sucessivamente durante a deposição. Já na nucleação instantânea, todos os núcleos de crescimento do depósito são formados simultaneamente ao se polarizar a célula eletroquímica.



Vários núcleos podem se formar e crescer na superfície. A nucleação normalmente segue uma lei de primeira ordem , dada pela Eq. :

$$N = N_0 (1 - \exp(-At))$$

onde N_0 é o número de sítios em nucleação e A é uma constante de nucleação.

Existem dois casos limites da relação acima: nucleação instantânea para $At \gg 1$ e nucleação progressiva, se $At \ll 1$.



Aqui assume-se a mesma energia de nucleação para todos os sítios. Na realidade, a energia é menor onde há interrupção na estrutura devido a fronteira de grãos, discordâncias, etc. Na fase de crescimento, o núcleo pode crescer paralelo ou perpendicular a superfície. Se a probabilidade de crescimento é igual em todas as direções, hemisférios são formados com área superficial de $2\pi r^2$, onde r é o raio da esfera.



DENSIDADE E EFICIÊNCIA DE CORRENTE

A intensidade da corrente em um processo eletroquímico é importante p.ex. para o dimensionamento dos equipamentos e avaliação da potência consumida, o que pode implicar diretamente na elevação da temperatura da solução. Entretanto, o controle do processo se faz pela corrente que flui por unidade de área no eletrodo de trabalho (catodo para eletrodeposição de metais, anodo para eletropolimento etc).

Esta grandeza é a densidade de corrente, j , sendo medida no S.I. em A/m^2 , mas no laboratório é uso comum se utilizar mA/cm^2 , quando se lida com amostras pequenas.



A quantidade de carga que passa em um eletrodo quando uma ou mais reações ocorrem corresponde ao somatório do número de cargas equivalentes de cada reação. Por exemplo, durante uma deposição metálica, que nos interessa neste trabalho, podem também estar ocorrendo no catodo a redução dos íons de hidrogênio e de outros cátions presentes na solução.



Assim pode-se definir a eficiência de corrente j da j -ésima reação que estiver simultaneamente ocorrendo como a quantidade de carga associada a tal reação (Q_j), dividida pelo total de carga que estiverem passando (Q_T), ou seja:

$$\eta_j = \frac{Q_j}{Q_T}$$

No caso de depósitos oriundos de um único cátion metálico, esta equação pode ser escrita como a Eq. ao lado. Na deposição de ligas metálicas, devem ser ponderadas as massas atômicas de cada metal.

$$\eta_j = \frac{m_j}{m_T}$$



sendo m_j a massa metálica de fato depositada e m_T a massa que seria depositada a corrente total que passou no catodo durante o tempo da deposição tivesse sido completamente usada para a deposição j de interesse. A massa m_j deste metal depositada a partir de uma quantidade líquida de carga Q_j pode-se obter da relação:

$$m_j = \frac{A_j}{n_j F} \cdot Q_j$$

Onde A_j é a massa atômica do metal, n_j é a quantidade de elétrons envolvidos na deposição de um átomo do metal e F a constante de Faraday (= 96.485 C/mol).



CÁLCULO DA ESPESSURA DO DEPÓSITO

Conhecendo-se a área a e a densidade d do metal depositado galvanostaticamente, pode-se calcular sua espessura e pela simples relação:

$$e = \frac{m}{a.d}$$

Aplicando o fato de $Q_T = i.t$, sendo i a corrente e t o tempo de eletrodeposição, tem-se:

$$e = \frac{A.\eta.i.t}{n.F.a.d}$$



INFLUÊNCIA DE ADITIVOS

Aditivos específicos podem afetar os processos de nucleação e crescimento na superfície do catodo.

Quando os aditivos são adsorvidos, eles afetam a cinética de eletrodeposição e o mecanismo de crescimento ao alterar a concentração de sítios de nucleação crescidos em uma superfície, a concentração de adíons (íons adsorvidos) na superfície, o coeficiente de difusão, e a energia de ativação da difusão superficial de adíons na superfície.

Na presença de aditivos adsorvidos o livre caminho médio para a difusão lateral de adíons diminui, o que equivale a um decréscimo no coeficiente de difusão de adíons, ou difusividade. Esta diminuição pode resultar em um acréscimo na concentração de adíons no estado estacionário e assim um aumento na frequência de nucleação bidimensional de adíons.



O ácido ascórbico, p.ex., é utilizado como agente antioxidante, principalmente em soluções onde está presente o íon Fe^{++} , evitando sua transformação em Fe^{+++}

Alguns aditivos podem também influenciar a propagação de microdegraus e ilhas (“clusters”), além da formação de degraus maiores.

O tipo de depósito obtido dependerá ainda do grau de recobrimento da superfície pelos aditivos.



A Sacarina como Redutor de Tensões

As tensões em filmes eletrodepositados podem ser classificadas em 2 tipos: (a) as tensões geradas durante a deposição e (b) as tensões residuais que

permanecem nos filmes após a deposição. A primeira pode se transformar na

segunda, mas nem todas permanecerão no filme como residuais. Tais tensões podem ser de tração (tracionantes) ou de compressão (compressivas). Na prática, as residuais são mais importantes pois podem acarretar no encurvamento do conjunto filme+substrato ou em rachaduras, geralmente indesejáveis. A produção de filmes livres de tais tensões está quase sempre associada à utilização ou desenvolvimento de aditivos redutores de tensões. As tensões internas podem variar ainda com a densidade de corrente, o tipo de ânions e outros aditivos presentes no eletrólito.

Ainda, mesmo sob condições idênticas de deposição, filmes de mesma espessura e do mesmo material podem apresentar diferentes valores de tensões residuais se os substratos forem diferentes.



Outra classificação, mais ligada à origem das tensões se compõe de dois tipos:

(a) tensões originadas por diferença de temperatura, ocorrendo como consequência de altas temperaturas do substrato por ocasião da deposição ou da própria solução. A magnitude destas tensões pode ser calculada conhecendo-se os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato e pode ser minimizada otimizando-se as condições de deposição a temperaturas próximas à ambiente e

(b) tensões residuais, consideradas apenas aquelas que não resultam de cargas mecânicas ou gradientes de temperatura, porém permanecem em equilíbrio interno.



Vários fatores contribuiriam para tais tensões residuais, incluindo a composição do filme, natureza da superfície do substrato e do depósito, características da solução (concentração dos íons metálicos, pH, agentes complexantes, outros aditivos e ânions), temperatura, densidade de corrente, forma de onda da corrente, agitação, a espessura do depósito e outros. Em geral, altas tensões residuais são observadas no início do processo de eletrodeposição, atingindo um valor constante no intervalo de 12,5 a 25 μm . Tal aumento está associado a possíveis desalinhamentos entre os parâmetros de rede cristalina do filme e substrato e também ao tamanho (e, possivelmente, formato 3D) de grão do substrato.



Os melhores agentes redutores de tensões conhecidos para a deposição de níquel e a maioria de suas ligas majoritárias são aditivos orgânicos contendo enxofre como as sacarinas (ácida e sódica), tiuréia, ácidos sulfônico e amino-benzenosulfônico, benzeno-sulfamida e outros . Tais aditivos se decompõem na superfície do substrato e os subprodutos são parcialmente incorporados ao depósito (p.ex. S, C)

Muito utilizados são as sacarinas ou ácido, $C_7H_5NO_3S$, ou sódica, $C_7H_4NNaO_3S$, cujas fórmulas estruturais vê-se abaixo, que são do grupo das sulfimidas (benzossulfimidas).

O(s) ânion(s) presente(s) na solução de eletrodeposição pode(m) ainda alterar o estado de tensões do depósito.

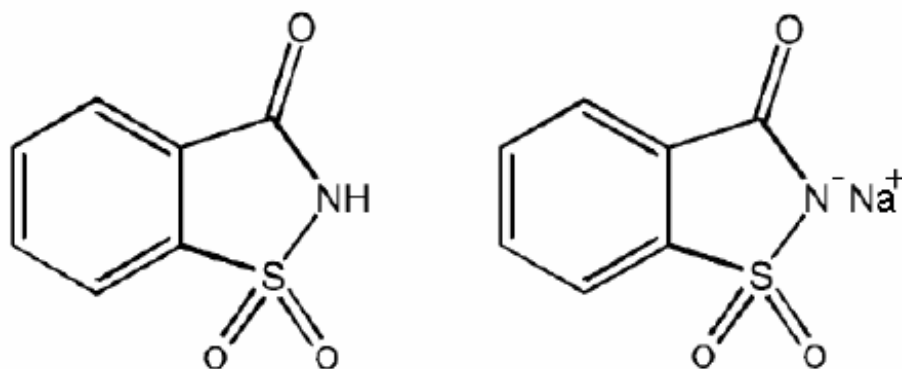


Figura : Fórmulas estruturais da (a) sacarina ácida, $C_7H_5NO_3S$, e (b) sacarina sódica, $C_7H_4NNaO_3S$.



A Fig. abaixo exibe o efeito da concentração de sacarina sobre a tensão residual total de filmes de Ni, $\text{Co}_{85}\text{Ni}_{15}$ e $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{20}$. Observa-se aí um fenômeno interessante onde ocorre a inversão de sinal na tensão residual, que passa de tracionante (+80 MPa) para compressiva (-80 MPa), com o aumento na concentração de sacarina entre 0 e 5 mM na formação de eletrodepósitos de níquel.

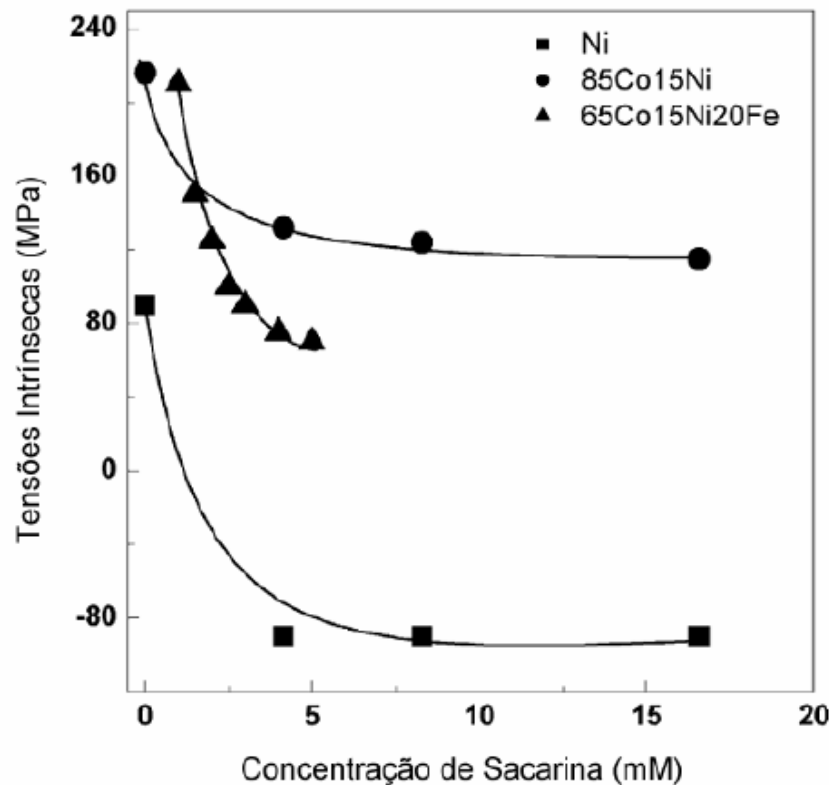


Figura Variação da tensão residual vs. concentração de sacarina, em filmes finos ferromagnéticos eletrodepositados



ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA DE NiFe

A liga de composição $\sim \text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ conhecida como PermalloyTM, já é utilizada e seu uso potencial continua sendo bastante pesquisado em várias aplicações ligadas à nanotecnologia e ao nanomagnetismo. Vários trabalhos estudaram os efeitos da nanoestruturação sobre as propriedades magnéticas de filmes finos de permalloy e suas características morfológicas, como sua cristalinidade, também podem ser alteradas, em particular quando o mesmo é depositado eletroquimicamente



os intervalos de variação que podem sofrer suas características magnéticas e morfológicas ao ser nanoestruturado é suficientemente grande para que a constatação da ocorrência de tais modificações pudesse ser observada com os equipamentos disponíveis, i.e., (SQUID e AFM/MFM).

A técnica de eletrodeposição, como já explicado anteriormente, ainda traz vantagens tanto em custo-benefício, quanto na praticidade de realização e controle das propriedades, seja alterando as condições de deposição seja utilizando aditivos adequados na solução de deposição utilizada.



Solução para Eletrodeposição de NixFe1-x

Para a deposição de Ni₈₀Fe₂₀ utilizamos como base a solução utilizada por QUEMPER et al. *, que estudaram e descreveram em detalhes os parâmetros que influenciam a eletrodeposição galvanostática de ligas NixFe1-x sobre substratos de cobre e, mais ainda, sua adequação para a deposição de estruturas em escalas micrométrica e menores, através de máscaras nanoestruturadas. Em seu trabalho, eles já mediram características bem úteis na prática, como a composição atômica do depósito (% Fe) e a taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$), todas em função da densidade de corrente j (mA/cm^2).

(*)QUEMPER, J.-M. et al., “Permalloy electroplating through photoresist molds”, *Sensors and Actuators*, v.74, pp.1–4, 1999.



Alterações podem ser introduzidas como a adição de ácido ascórbico, em pequena quantidade (0,5 a 1,0 g/L), visando retardar a oxidação do íon metálico Fe^{++} , e a retirada da sacarina no caso de não se querer bloquear o aparecimento de possíveis tensões associadas à morfologia da nanoestruturação possivelmente existente no substrato.

Tais alterações, não chegam a modificar significativamente ($<1\%$) o comportamento da solução quanto às taxas de deposição, composição do depósito ou mesmo seu pH ($\sim 2,9$).



Uma solução que traz bons resultados é composta por um sal de Fe^{++} (sulfato), sais de Ni^{++} (sulfato e cloreto), um eletrólito de base, o ácido bórico, e os aditivos mencionados, com suas funções específicas. O ácido bórico foi escolhido pois, além de não agredir a superfície de cobre como aconteceria com o emprego de p.ex o ácido sulfúrico, é ainda mencionado como um agente de melhoria no brilho e homogeneidade do depósito, além de ser conhecido como um melhorador de adesão, pelo menos, em eletrodepósitos de níquel *.

(*) SUPICOVA, M. et al., “Influence of boric acid on the electrochemical deposition of Ni”, *J. Solid State Electrochem*, v.10, pp. 61–68, 2006.



A Tabela mostra a composição da solução mencionada, quando completa com todos os aditivos. O ataque químico que poderia ser causado pelo ácido sulfúrico na solução tem que ser evitado já que poderia modificar substancialmente substratos nanoestruturados

Tabela : Solução para eletrodeposição de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$. Os reagentes encontram-se na ordem em que foram adicionados à solução.

Componente	Concentração (M)	Concentração (g/L)*
Ac. L-ascórbico	0.0057	1,00
FeSO_4	0.03	8,34
NiSO_4	0,7	184,00
NiCl_2	0,02	4,75
Sacarina Ácida	0,016	2,93
H_3BO_3	0.4	24,73

(*) estes valores devem ser corrigidos de acordo com a pureza de cada reagente e estão calculados considerando a mesma = 100%



Comportamento Galvanostático da Solução

Quemper et al. levantaram a composição das ligas $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ obtidas e suas respectivas taxas de deposição em função da densidade de corrente aplicada ao eletrodepositá-las sobre substratos de cobre, com a solução da Tab. anterior, sem o ácido ascórbico, e obteve os resultados transcritos na Fig. abaixo:

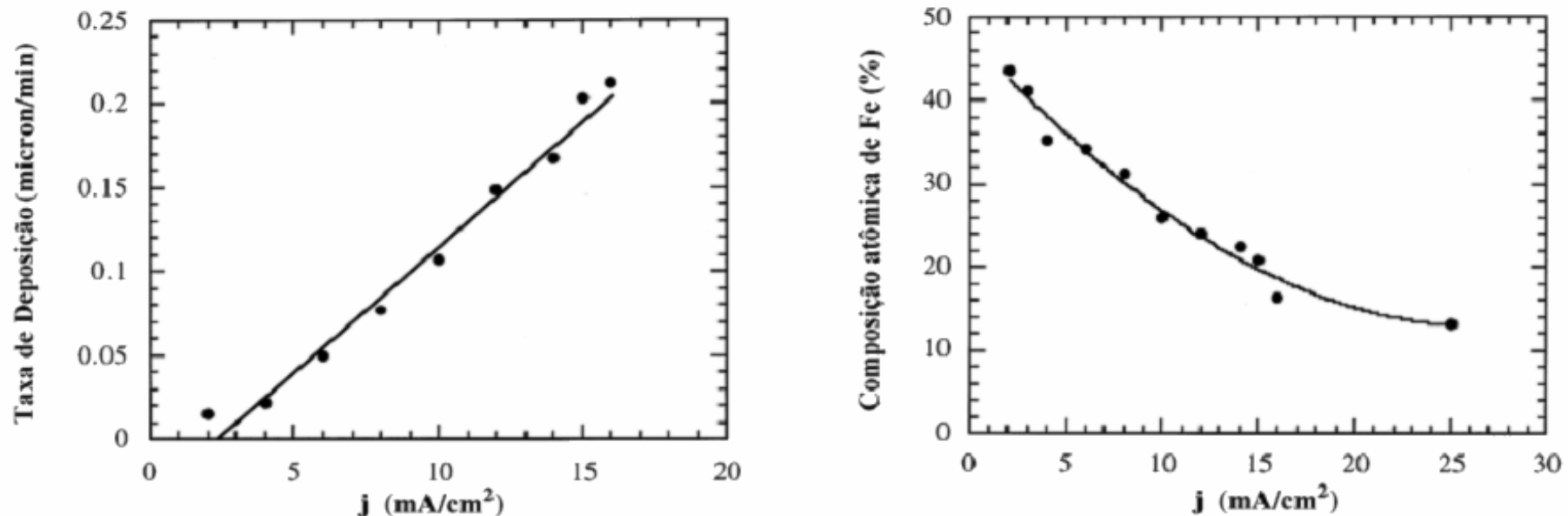


Figura : Gráficos da taxa de deposição (esq.) e da composição atômica de Fe (dir.) em função da densidade de corrente, usando a solução para deposição de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ (de [28]).



Dos gráficos obtêm-se a densidade de corrente necessária para eletrodeposição da liga desejada, magneticamente macia (no interior de amostras estensas), ou seja Ni₈₀Fe₂₀, como sendo $j \approx 14,5 \text{ mA/cm}^2$ e a taxa de deposição correspondente, $t_{xD} \approx 0,18 \text{ } \mu\text{m/min} = 3 \text{ nm/s}$. Na escala dos tempos de deposição utilizados neste trabalho, $> 1 \text{ s}$, o tempo de polarização da dupla camada, $< 10^{-3} \text{ s}^*$, se torna desprezível e a taxa de deposição será considerada constante.

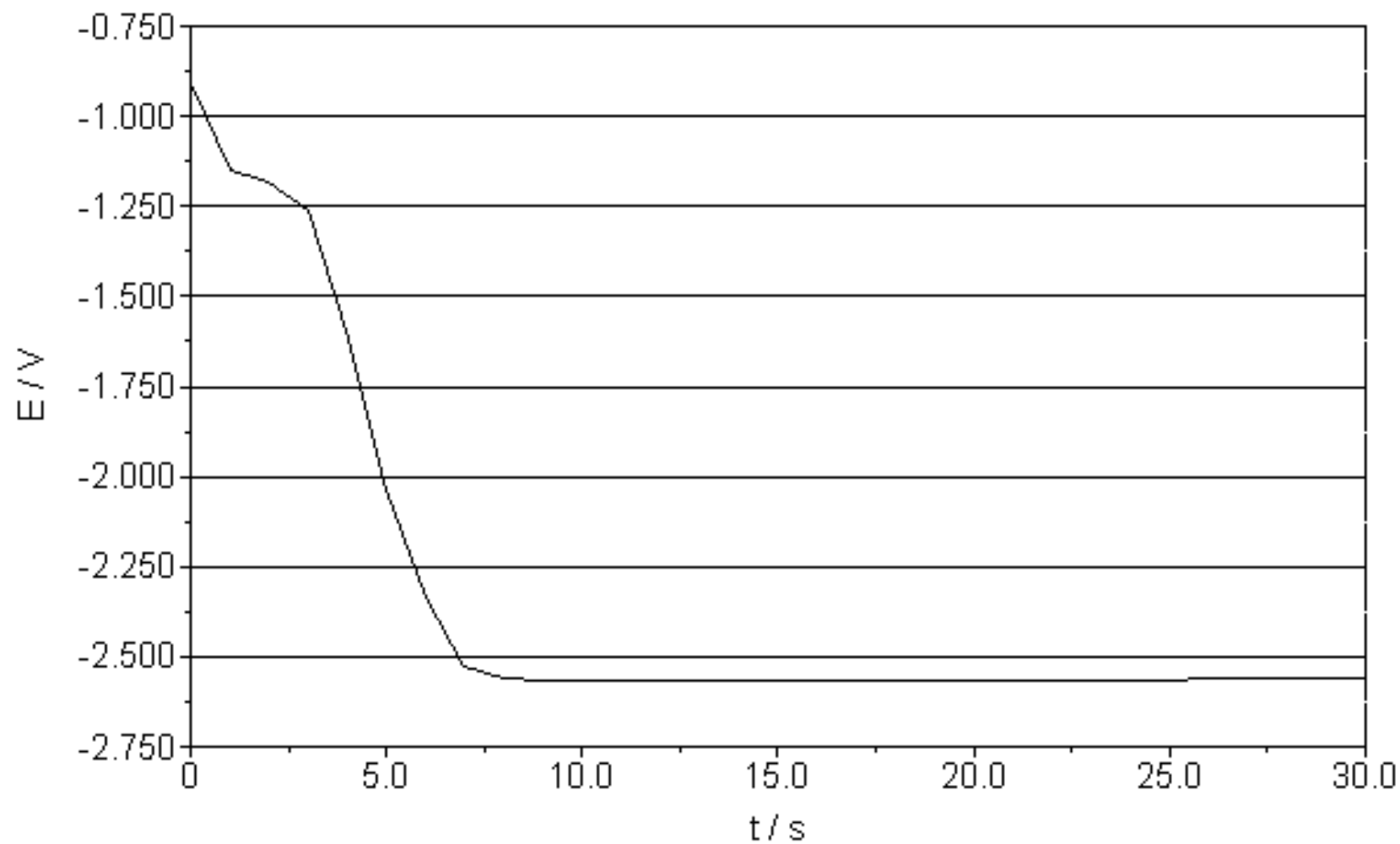
SCHLESINGER, M. and PAUNIVIC, M., *Modern Electroplating*, 4th Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York., 2000.



Na Fig. seguinte, vê-se o gráfico da variação do potencial com o tempo (cronopotenciograma) de uma eletrodeposição nestas condições, em temperatura ambiente (25 °C) e sem agitação, sobre um filme de cobre evaporado sobre vidro (lâmina de microscópio comum) obtido utilizando um potenciostato AutolabTM - typeII a dois eletrodos, sendo o catodo ligado ao eletrodo de trabalho e um fio de platina no contra-eletrodo+referência curto-circuitados,. Pode-se observar claramente deste gráfico, 2 faixas distintas onde ocorrem as etapas previstas teoricamente em uma eletrodeposição típica:



$j = 14.5 \text{ mA/cm}^2$; $t = 30 \text{ s}$





: $0 < t < \sim 8s$: polarização da dupla camada + (0~1s),
nucleação progressiva ++ crescimento individual dos grãos
até a coalescência (1~8s) e

$t > \sim 8s$: crescimento uniforme do filme contínuo, controlado
por difusão, no caso galvanostática. (8s~...) $\rightarrow$...) Na
prática, esta a última etapa duraria até se observar um
decaimento do potencial associado ao consumo total dos
cátions metálicos (Ni^{++} e Fe^{++}) existentes na superfície
próxima ao eletrodo (camada de difusão). O uso de
agitação mecânica pode aumentar um pouco o tempo do
decaimento e apenas a renovação do eletrólito pode
impedí-lo.



Na Fig. anterior, vê-se o gráfico da variação do potencial com o tempo (cronopotenciograma) de uma eletrodeposição nestas condições, em temperatura ambiente (25 oC) e sem agitação, sobre um filme de cobre evaporado sobre vidro (lâmina de microscópio comum) obtido neste trabalho utilizando um potenciostato AutolabTM - typeII a dois eletrodos, sendo o catodo ligado ao eletrodo de trabalho e um fio de platina no contra-eletrodo+referência curto-circuitados,. Pode-se observar claramente deste gráfico, 32 faixas distintas onde ocorrem das etapas previstas teoricamente em uma eletrodeposição típica

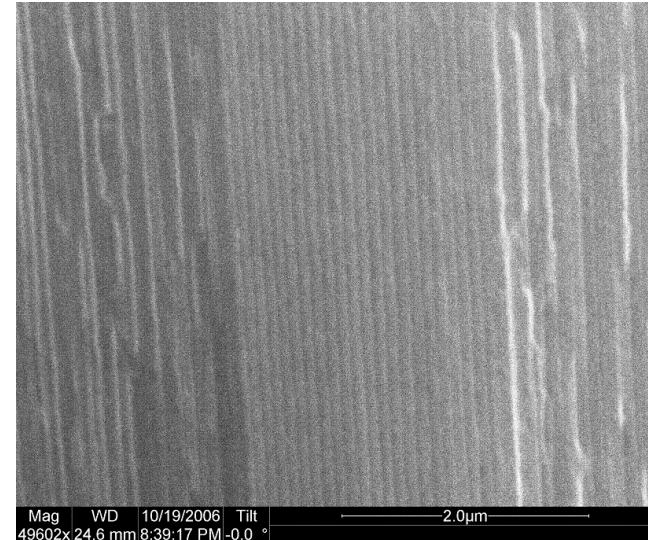
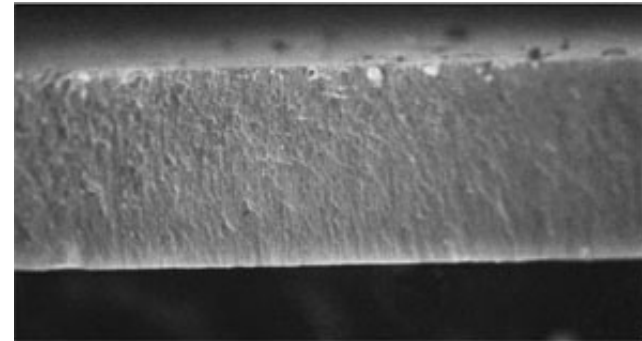
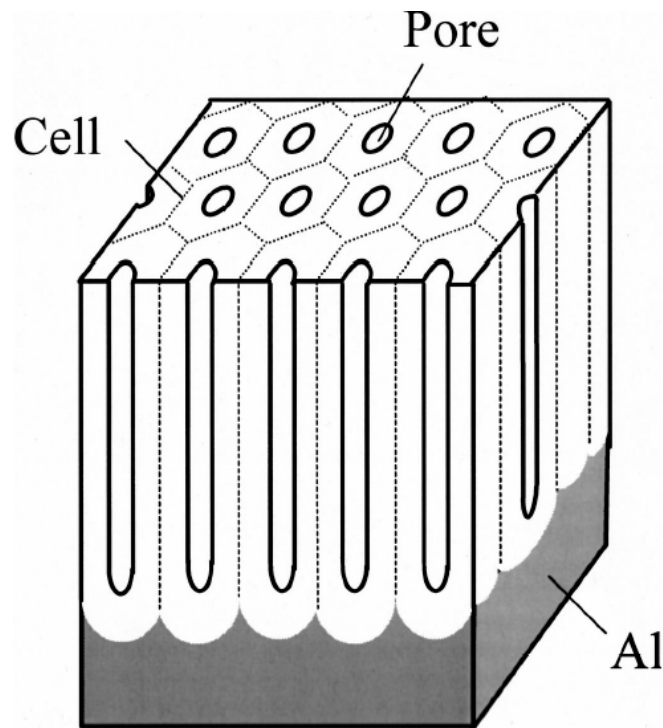


Nanowire Fabrication Based on Porous Alumina Template

De “ Nanofabrication
Jie Yao
April 09, 2007 “

Porous oxide – unique for Al

- Al can be anodized into porous oxide, which is a unique property of aluminum



Schematic of the anodic porous aluminum oxide layer

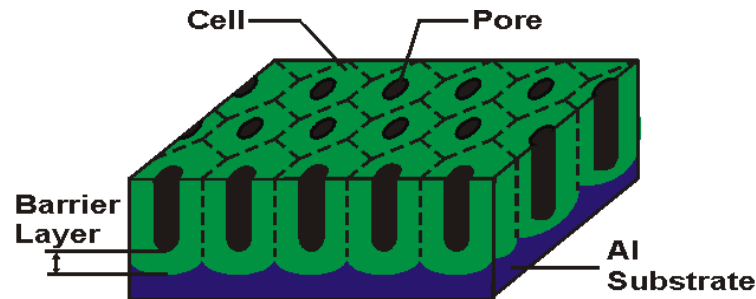
SEM images of the porous alumina layer

Nanofabricação
gomes@cbpf.br



What is Anodic Porous Alumina?

- Aluminum oxide grown on an Al substrate in an electrolytic cell. The resulting structure consists of an array of **tunable** nanometer-sized pores surrounded by an alumina backbone.



Motivation:

- Interest in using anodic porous alumina as a nano- template to fabricate nanometer-sized structures (e.g. nanofabrication of quantum dots). To understand the mechanisms involved in the growth and ordering of anodic porous alumina

Why do we want to fabricate nanostructures?

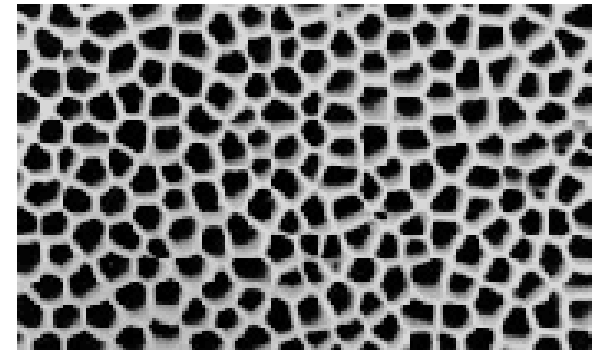
1. Fundamental physical interest in the nanometer size regime. Properties of nano-sized structures are different from their bulk and molecular counterparts.
2. Technological applications as electronic and optical devices.

1. Physics:

- Explore optical, electrical, and magnetic quantum confinement.

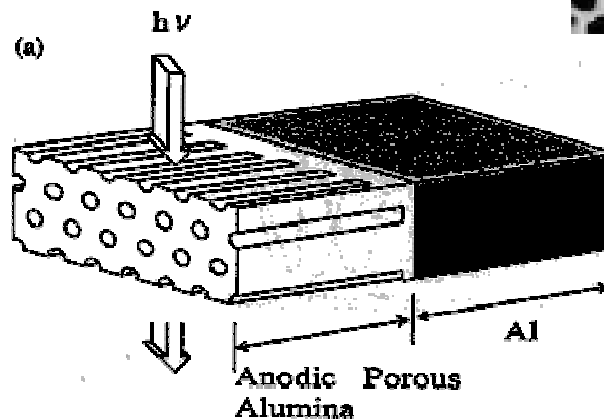
Commercially available
Anopore filter.

http://www.2spi.com/catalog/spec_prep/filter2.html



2. Engineering:

- Microfiltration.
- Optical waveguides and photonic crystals for optical circuits.
- Template for carbon nanotube growth for electronic, mechanical applications.
- Ordered arrays of quantum dots for lasers, photodetectors.
- ULSI memory devices and ICs.

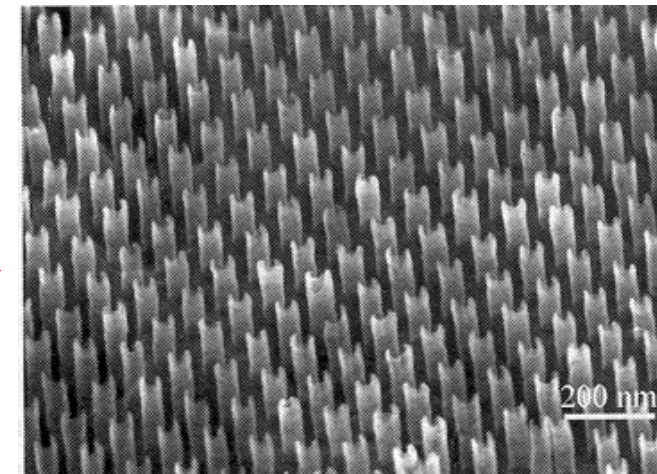


Porous Alumina used as optical waveguide.

H. Masuda, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1403 (1999).

Ordered arrays of carbon nanotubes fabricated using a porous alumina template.

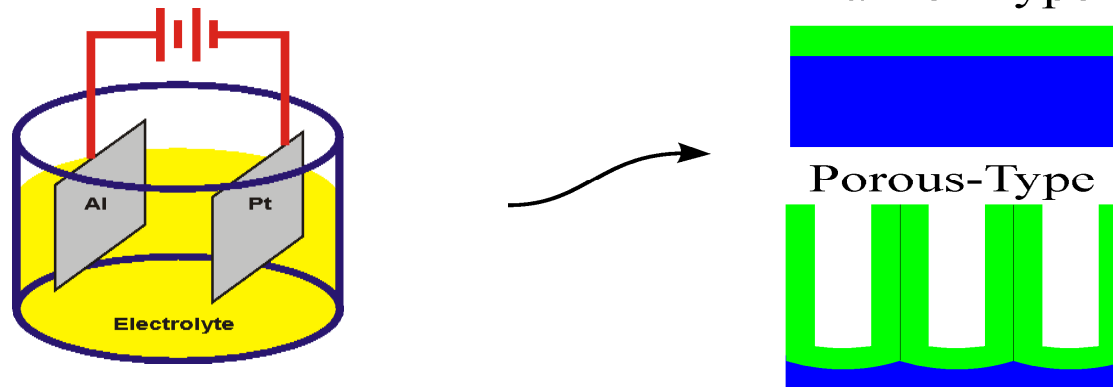
J. Li, et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**(3), 367 (1999).





Fabrication

- Anodize aluminum in electrolyte
(*e.g.* Oxalic Acid)



Two main types of anodic oxide films can be grown depending on the nature of the electrolyte:

1. Barrier-Type Films:

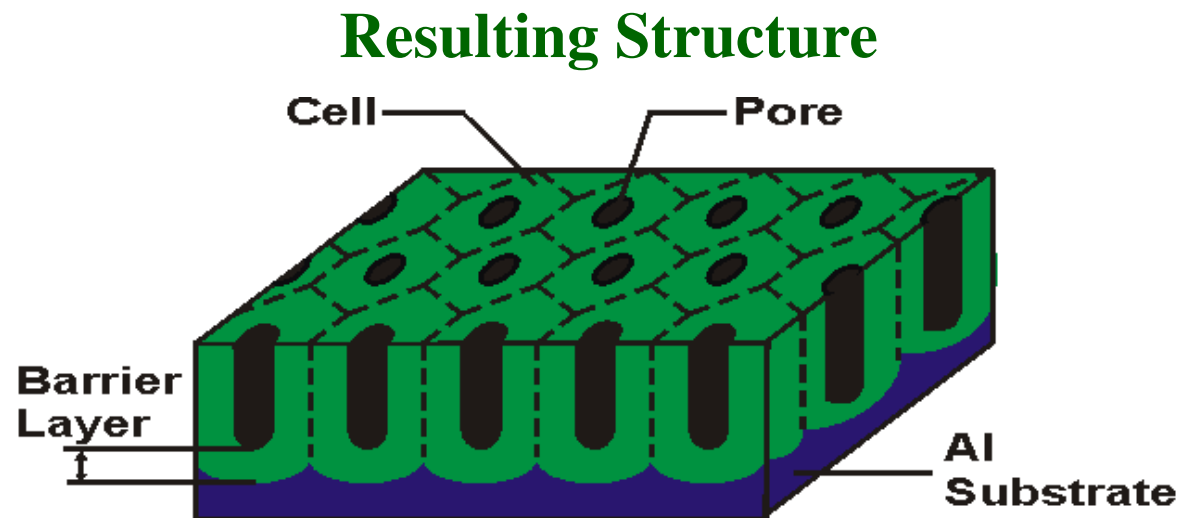
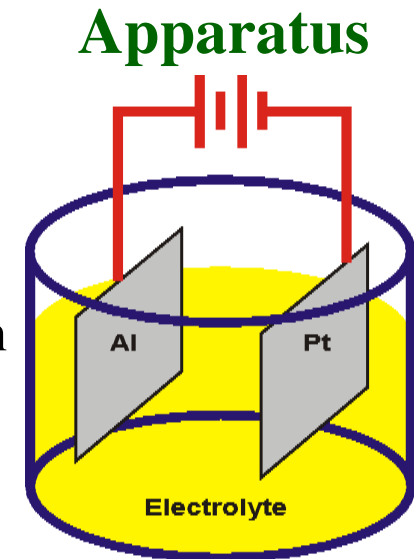
- Grown Oxide Insoluble in Electrolyte
- Nearly Neutral Electrolytes (pH 5-7)

2. Porous-Type Films:

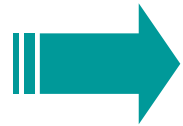
- Grown Oxide Slightly Soluble in Electrolyte
- Aqueous Sulfuric, Oxalic, and Phosphoric Acid Electrolytes



- Anodize aluminum in electrolyte (e.g. Oxalic Acid).
- Oxide grows at the metal/oxide and oxide/electrolyte interfaces, pores initiate at random positions by field-assisted dissolution at the oxide/electrolyte interface.
- Ordering requires appropriate potentials and long anodization times.
- Ordering results from repulsion between neighboring pores due to mechanical stress at the metal/oxide interface.

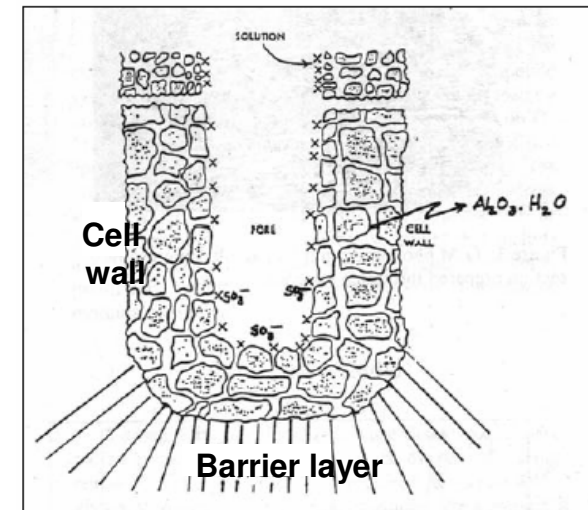
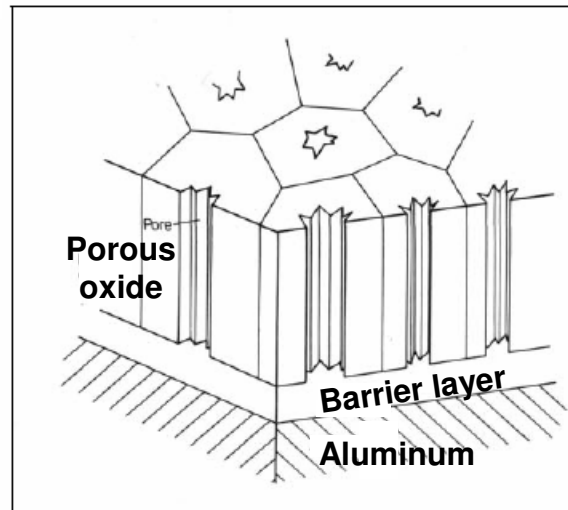
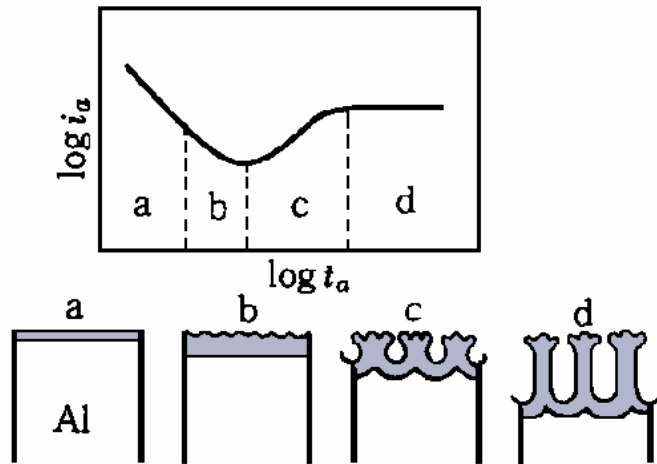


Anodic Oxide Film of Al



Heat generation/ ↑ Al oxide film breakdown / Formation of porous oxide layer

Formation of anodic oxide film of Al

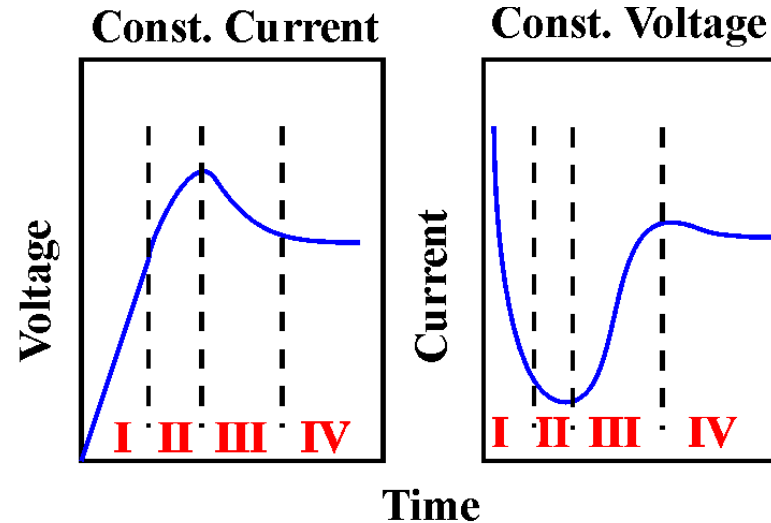


- a : thin barrier layer
- b : rough surface localized dissolution
- c : formation of pores
- d : growth of anodic oxide film

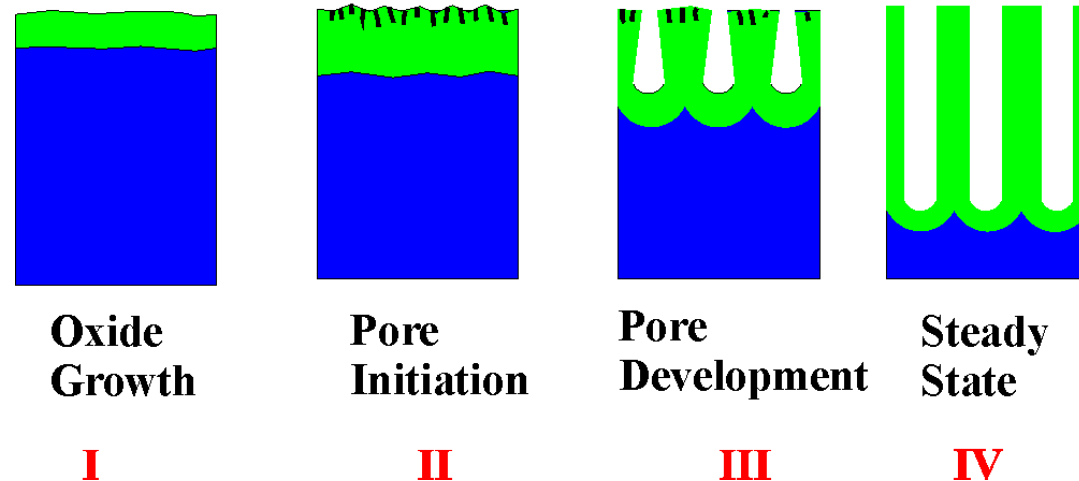


Overview of Film Anodization

- Oxide growth proceeds via ionic conduction and reaction of Al cations and oxygen containing anions under the influence of an applied field.
(e.g. $2\text{Al}^+ + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$)
- Pores initiate at random positions through field-assisted dissolution of the oxide at the oxide/electrolyte interface.

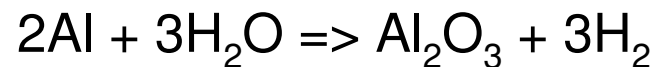


- Initially oxide growth dominates. (I)
- Dissolution becomes competitive, barrier layer thins, and pores initiate. (II)
- Approaches steady state where both mechanisms occur at roughly the same rate. (III and IV)

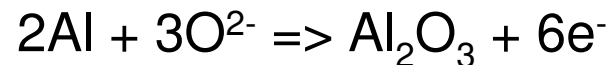


Electrochemical mechanism

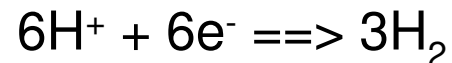
- The overall reaction that takes place during anodization is:



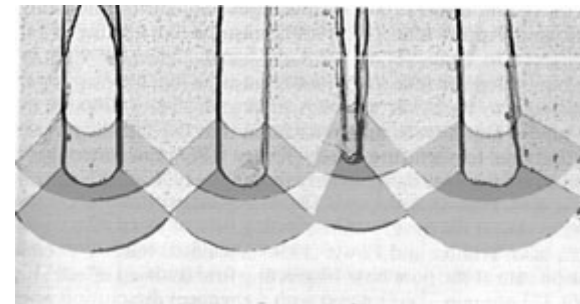
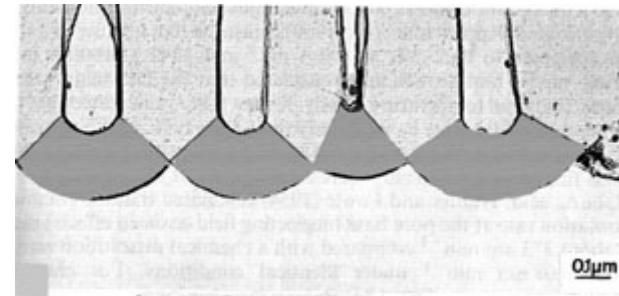
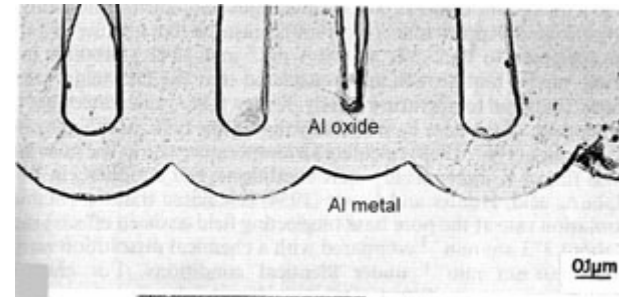
At the anode:



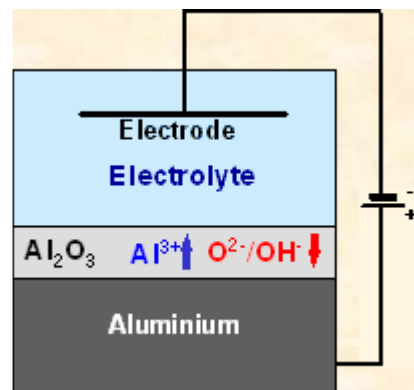
At the cathode:



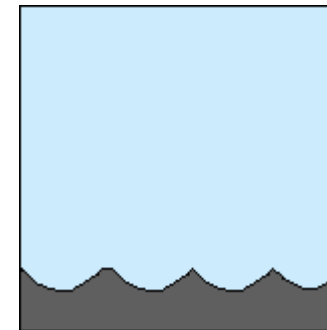
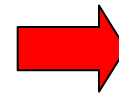
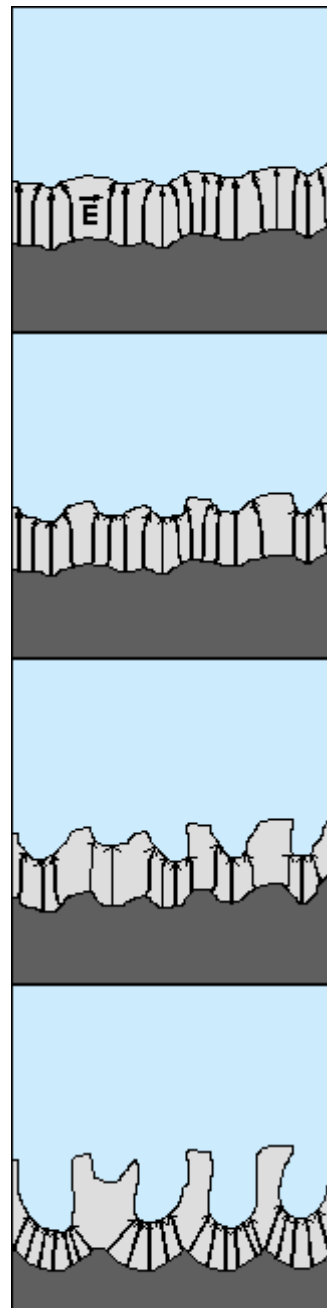
- The Al is oxidized at the metal/oxide interface
- The oxide is etched away by the acid with the applied potential
- The pores are induced by the roughness of the top surface



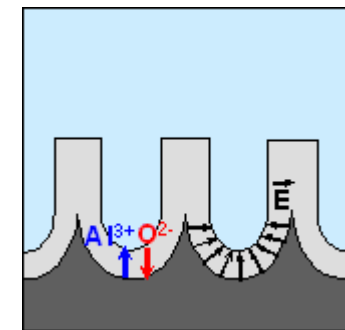
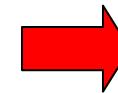
2 step anodization



Anodize



Dissolve

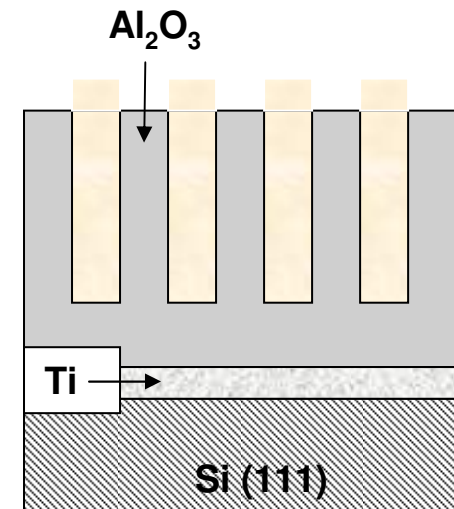
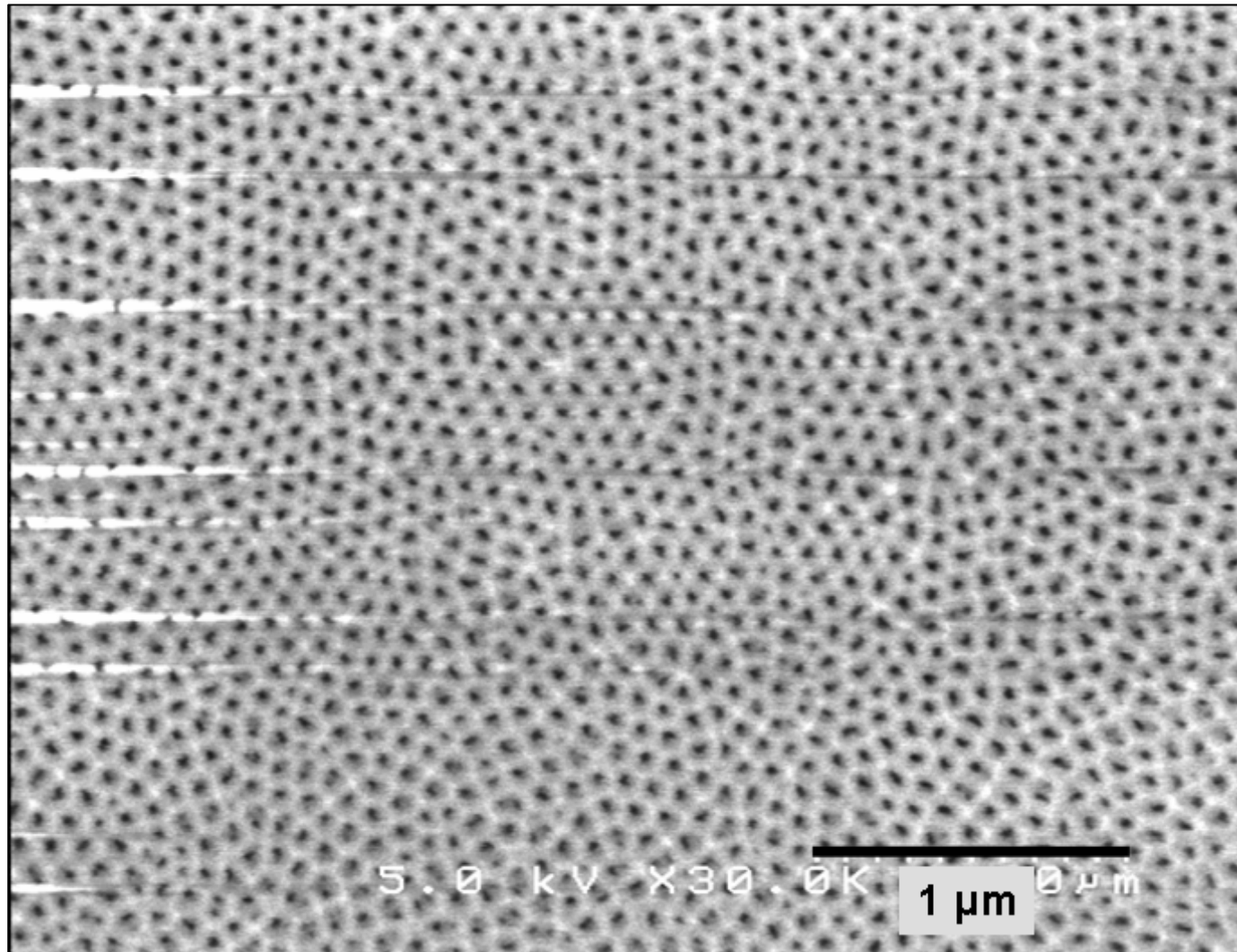


Anodize

H. Masuda and K. Fukuda, Science, 268, 466-468, 1995
K. Nielsch, J. Choi et al., Nano Letters, 2, 677-680, 2002



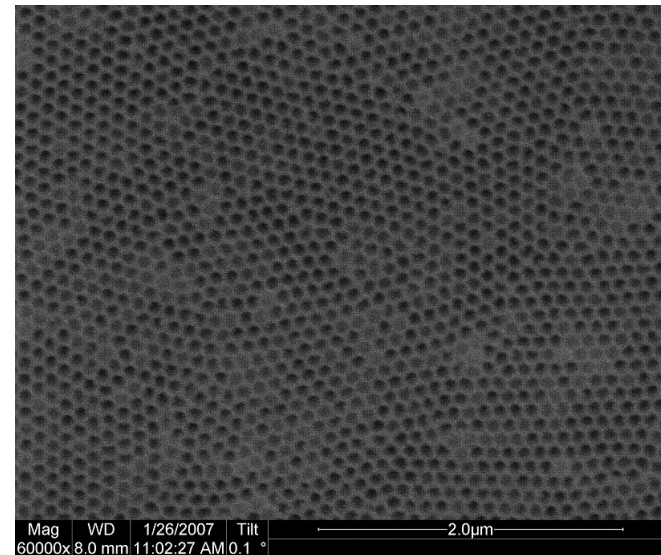
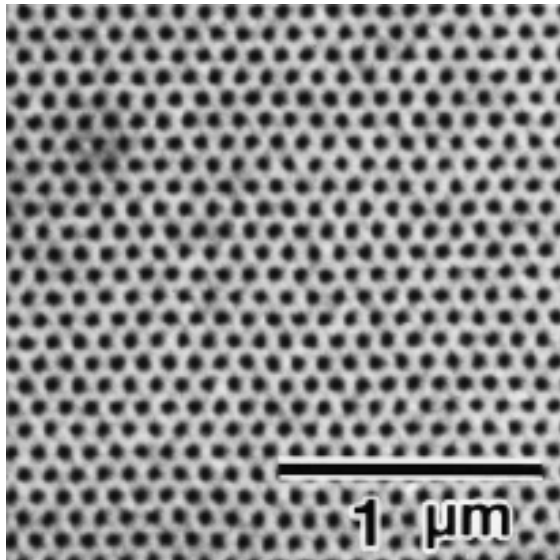
e.g. from 10 μm Al sputtered on Si





Regular hole array – top view

- The mechanism determines that the holes can form regular arrays: The distance between the holes tends to be uniform
- Type of acid, concentration, temperature and applied voltage are the major factors that affects the porous structure

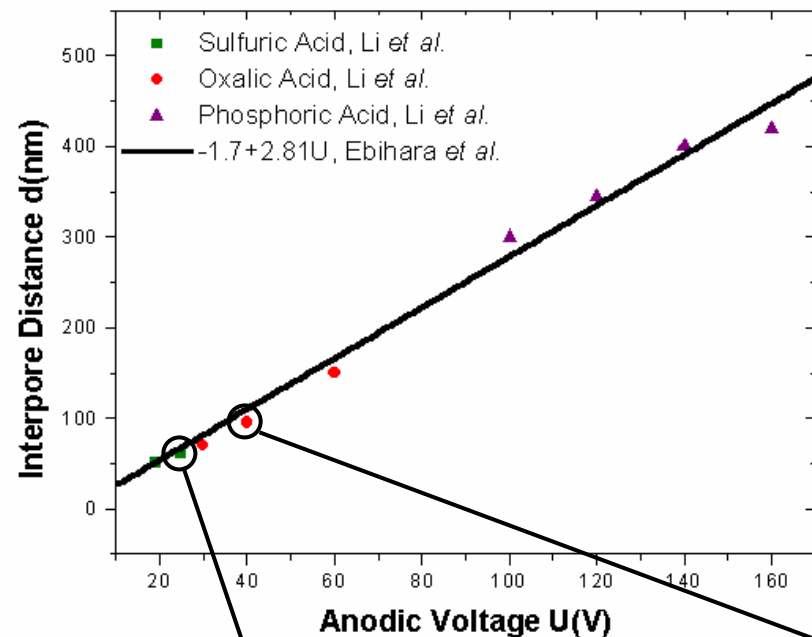


SEM images of the regular hole arrays with different hole diameters (top view)

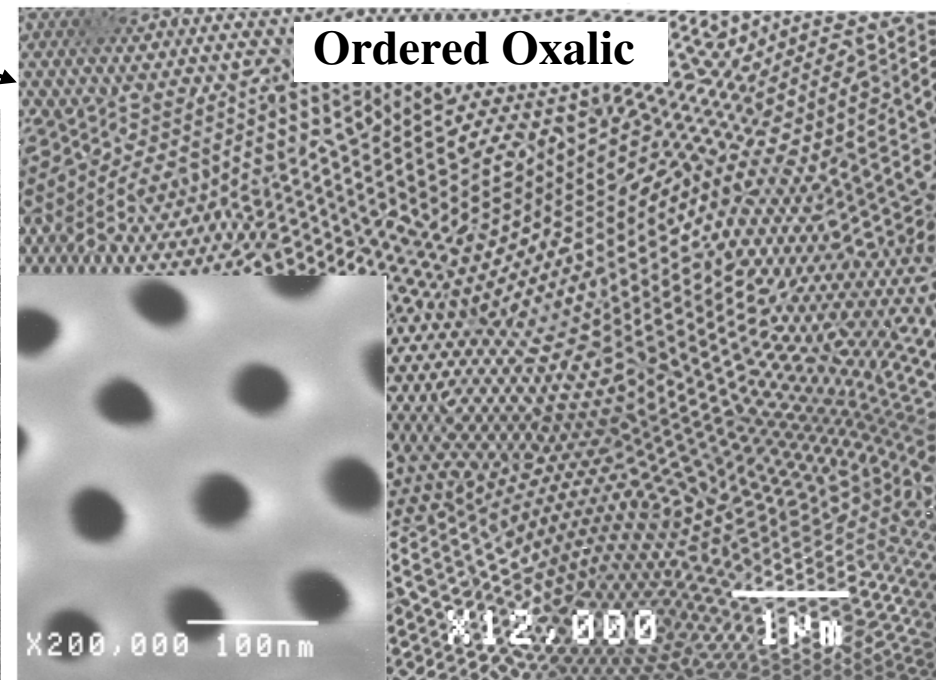
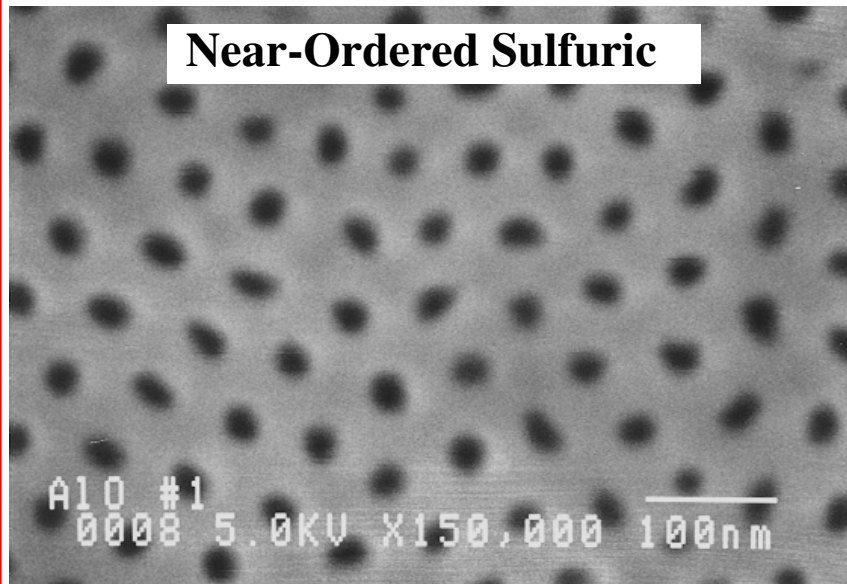
Marcelo A. C. Gomes
gomes@cbpf.br

Ordered Nano-Templates

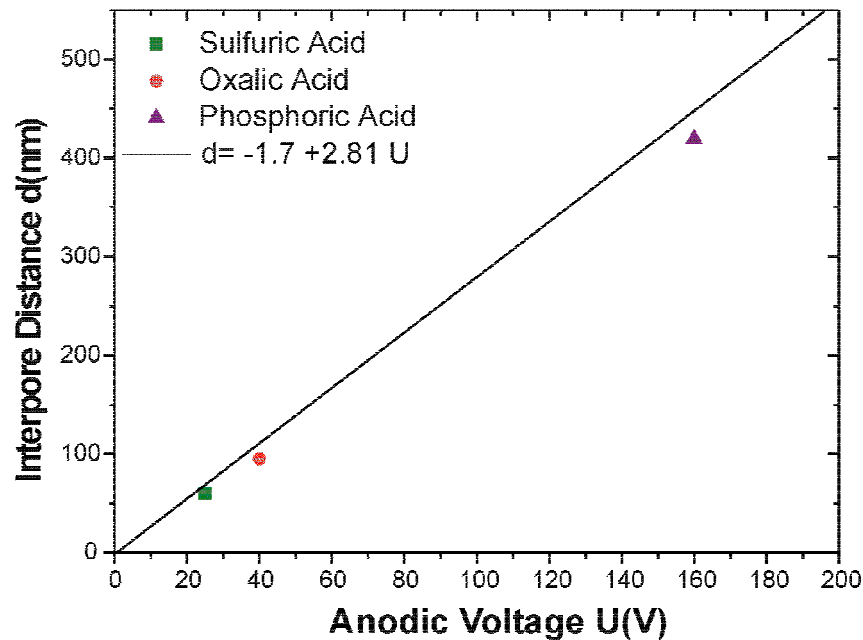
VII Escola do CBPF
Rio de Janeiro, 14 a 25 de julho de 2008



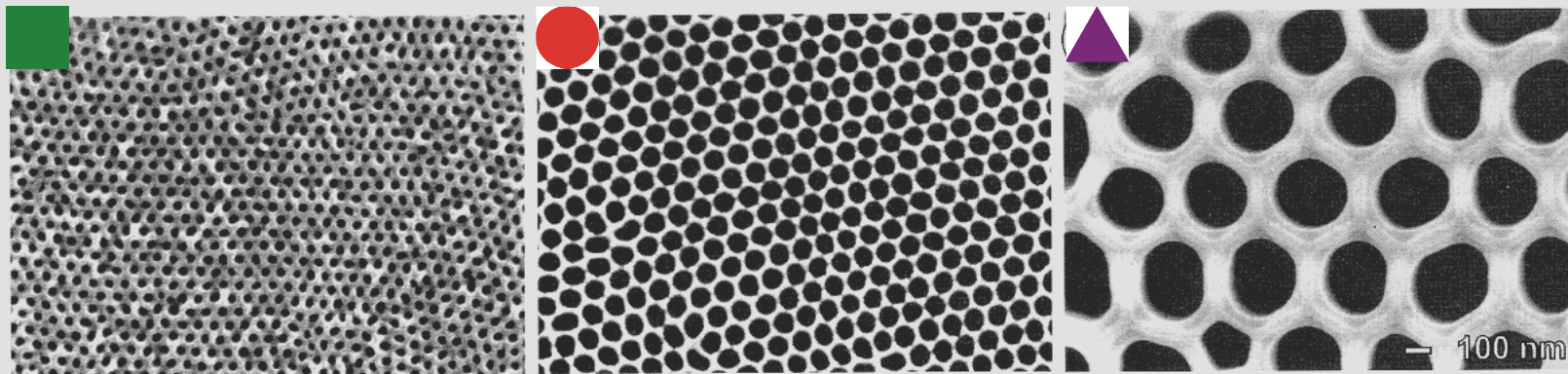
- Tunable diameters and spacings from 20 nm to 500 nm.
- Polycrystalline structure: ordered micron-sized domains, defects at grain boundaries.
- Low temperature growth produces unordered 4-10 nm arrays.



Ordered Growth of Porous Alumina



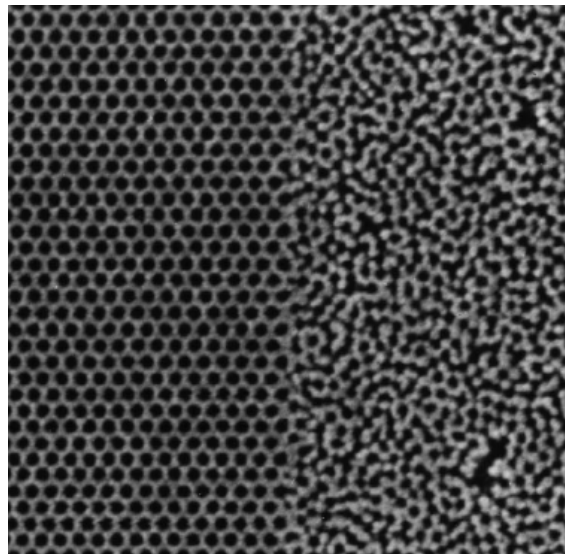
- Ordered pore arrays obtained in three different electrolytes for long anodization times and appropriate voltages (specific for each electrolyte).
- Polycrystalline structure with perfectly ordered domains a few microns in size. Defects occur at grain boundaries.



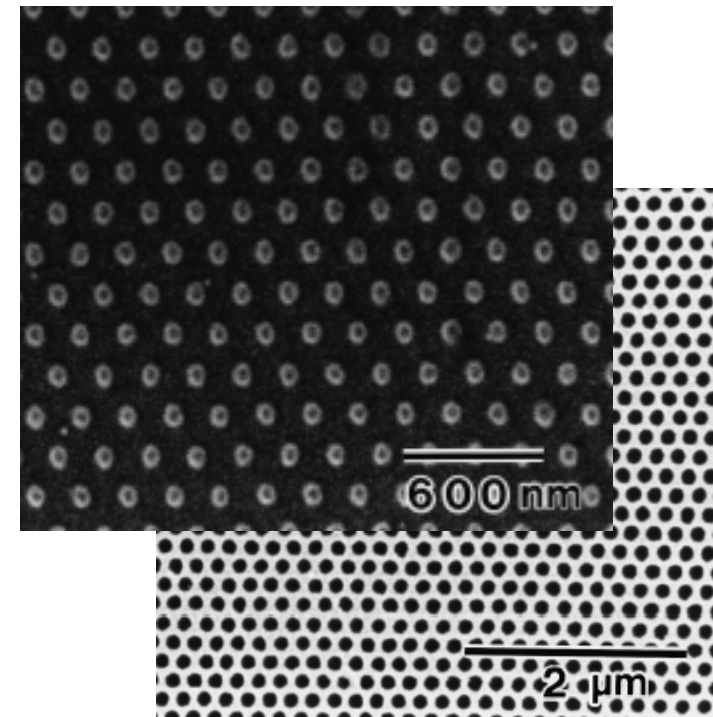
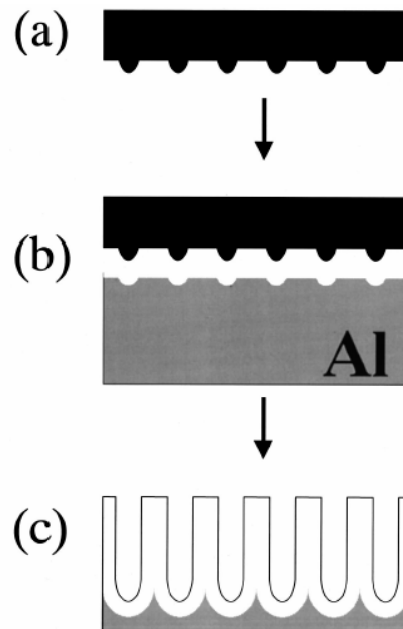


Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al

- H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, and H. Masuda, *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 148



Ideally ordered hole arrays

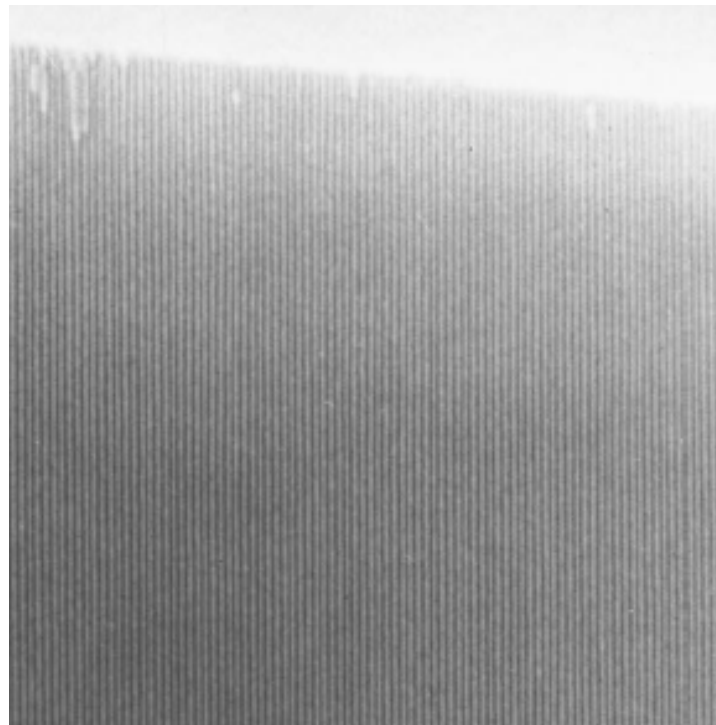


SiC mold used to make
the perfect array on Al



Ideally Ordered Anodic Porous Alumina

- Both the texture and the reaction mechanism determines the pore array formation

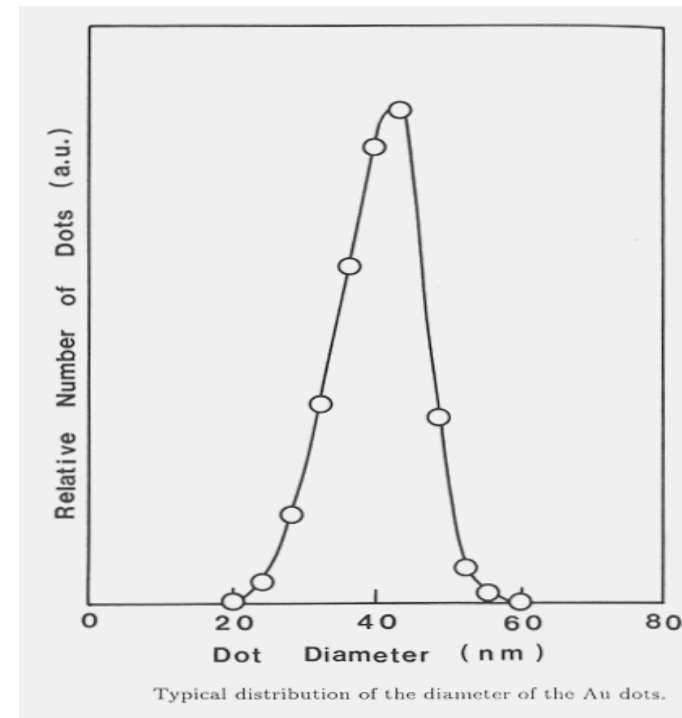
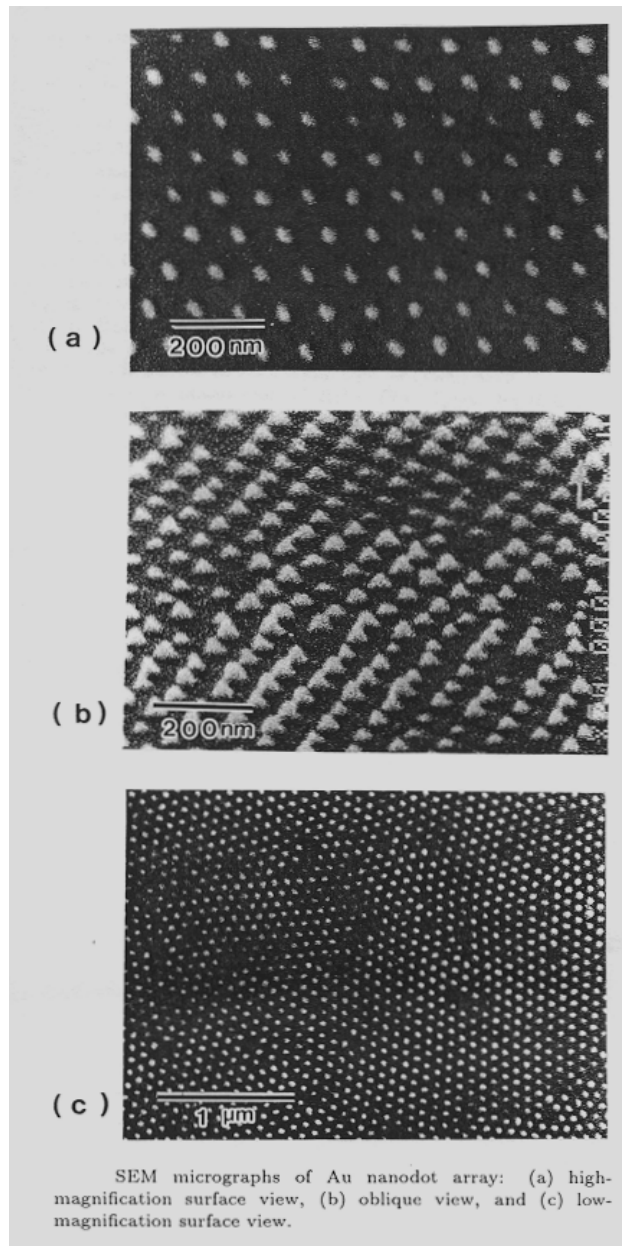


Side view
Nanofabricação 2008
gomes@cbpf.br



Thermally Evaporated Nano-Dots: Gold

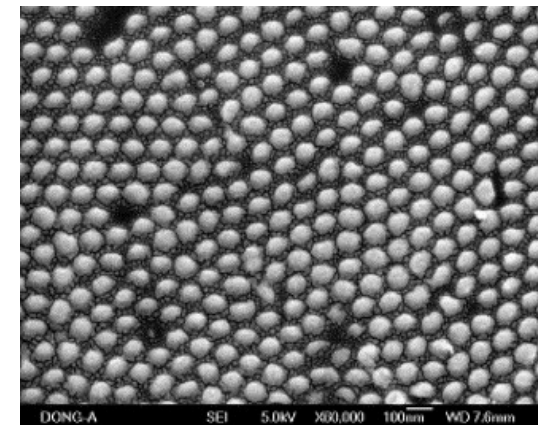
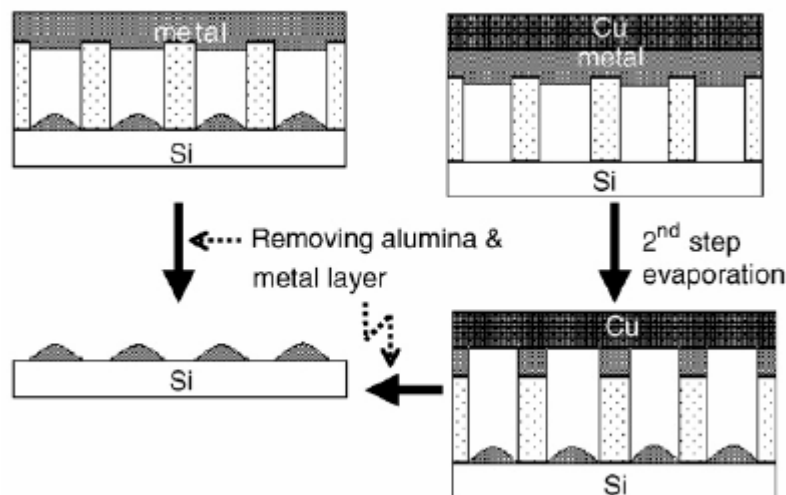
- Porous alumina used as an evaporation mask to grow quantum dots.



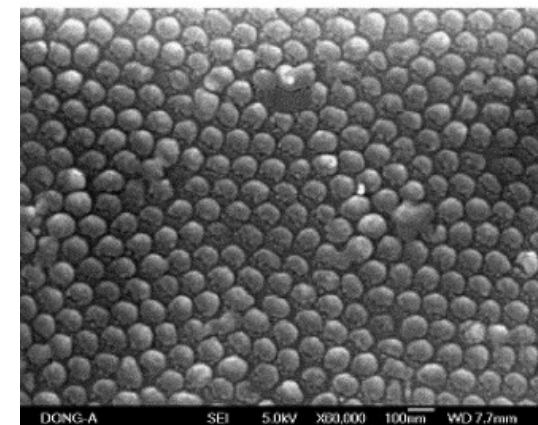
H. Masuda *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L126 (1996).

Metal Nanodot Arrays

- S.K.Park *et al*, *Cur.Appl.Phys.* (2007)
- Au, Al, Ag, Cu, Pb, Sn, and Zn nanodots have been made
- Melting point determines the way of deposition



(a)

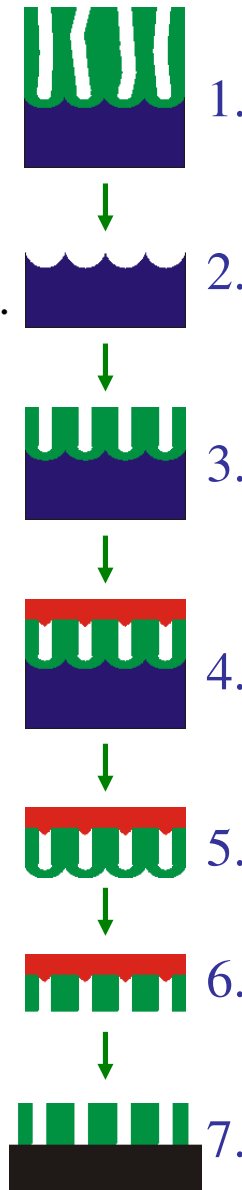


(b)

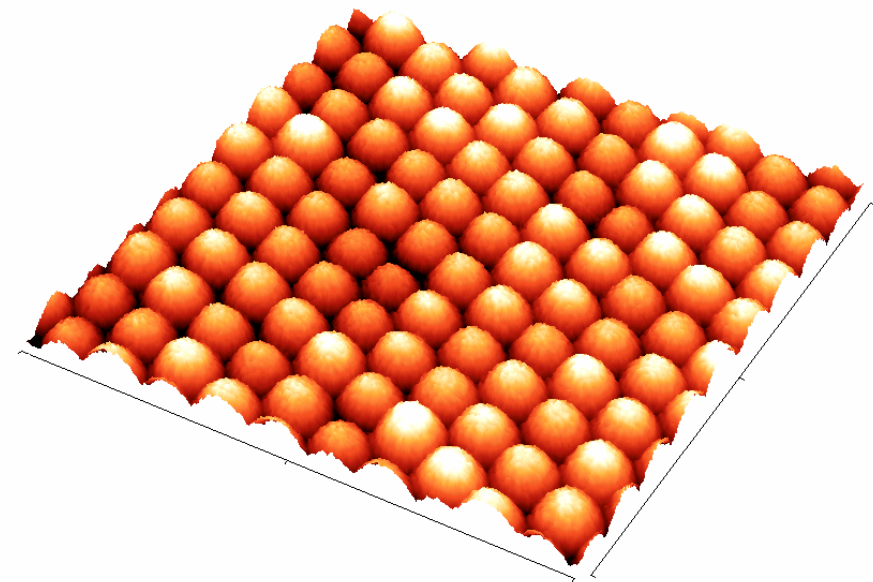
Overview: Mask Processing



1. Anodize sample for a long time to achieve ordered pores.
2. Chemically remove the alumina in a mixture of phosphoric and chromic acid.
3. Anodize sample for a short time.
4. Coat top surface of alumina with a polymer (collodion) to protect it from further processing.
5. Remove Al Substrate in a saturated HgCl_2 solution.
6. Remove the barrier layer in 5 wt.% Phosphoric Acid.
7. Remove collodion and place alumina on desired substrate.



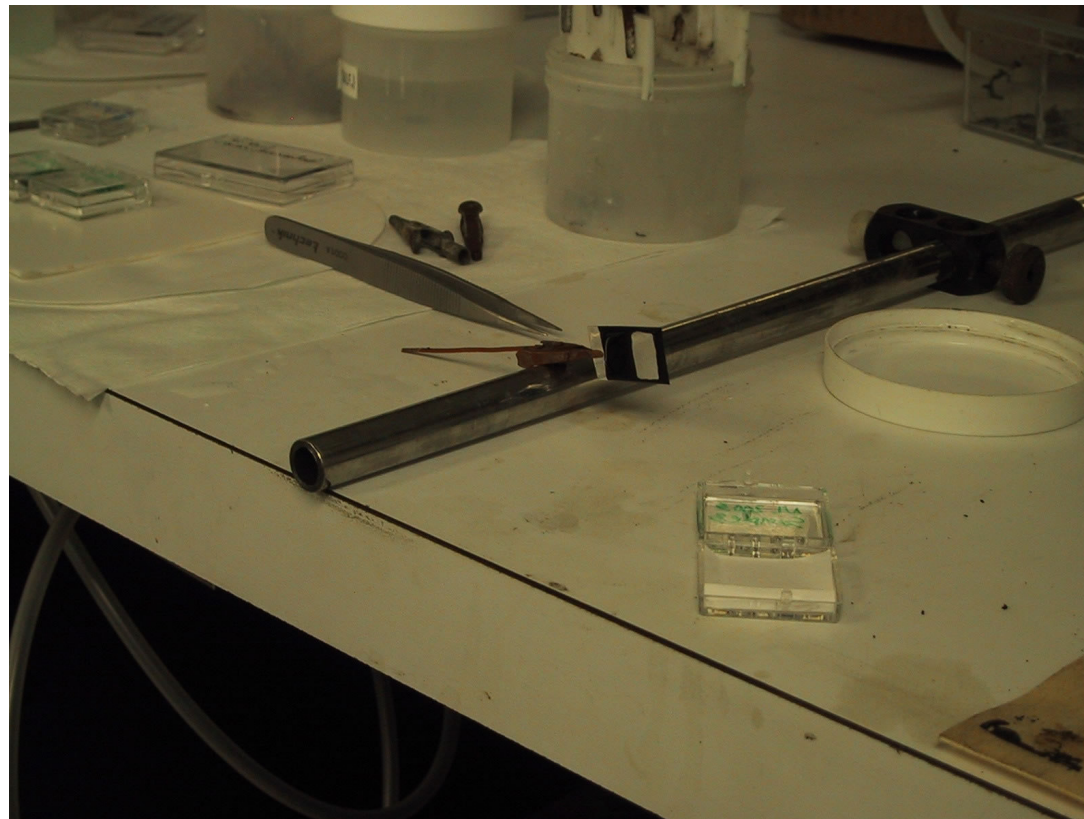
AFM of Unopened
Barrier Layer
(1 μm x 1 μm)





Procedure: Anodization

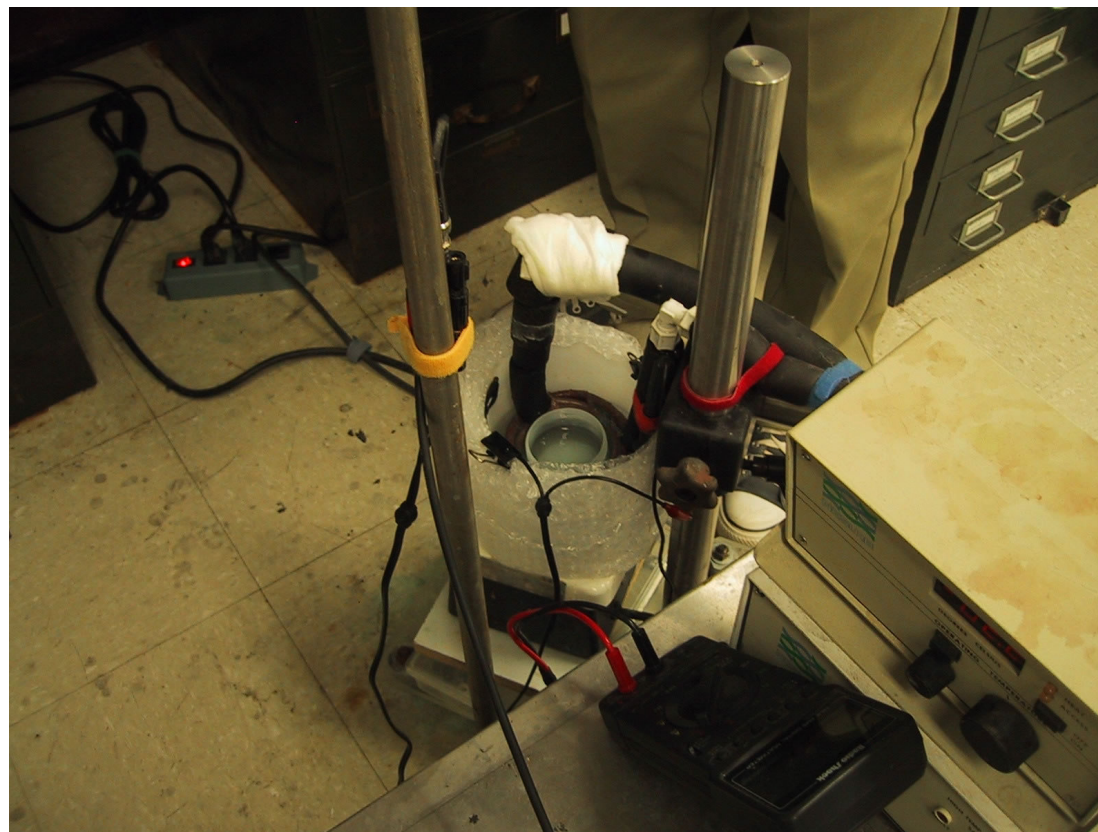
- Apply black wax around the area that you want to anodize.
- Electropolish Aluminum surface to make it smooth.
- Anodize the sample that should be ordered for 15 hours in oxalic acid.
- Anodize the sample that should be disordered for 1 hour in oxalic acid.





Procedure: Anodization (cont.)

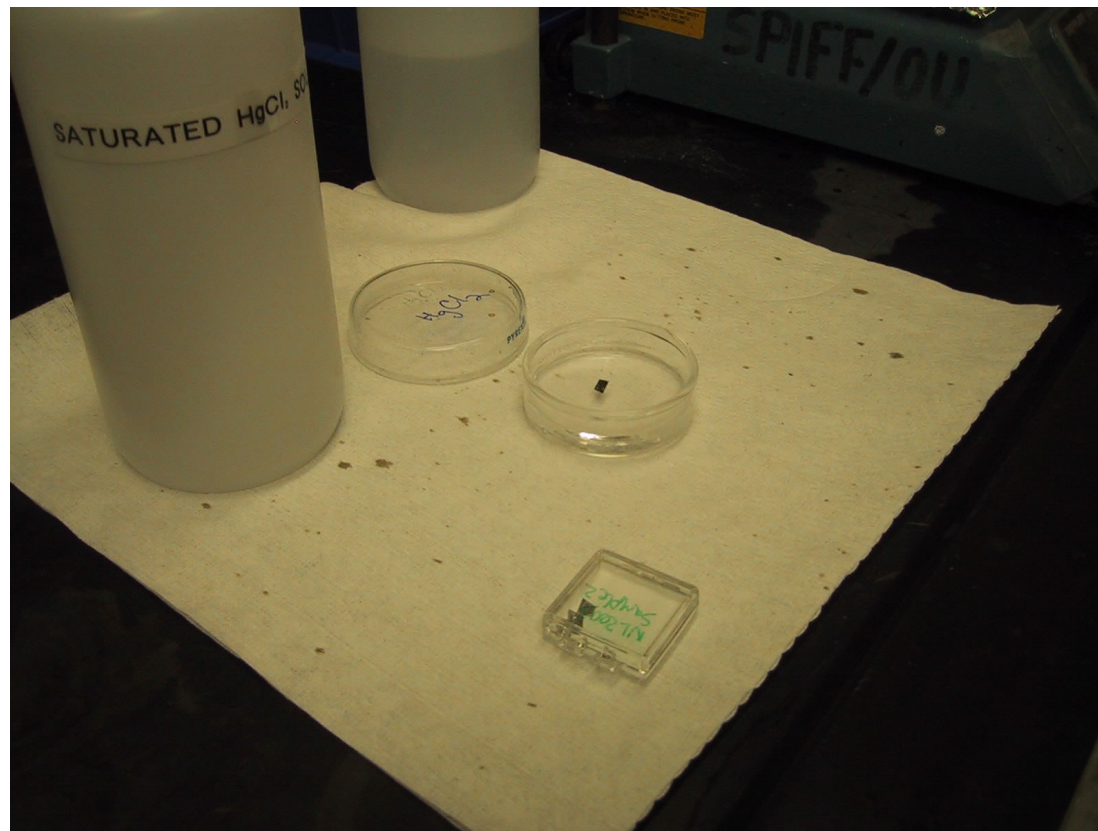
- Chemically remove the alumina in a mixture of phosphoric and chromic acid.
- Anodize both samples for one hour in oxalic acid.
- Coat top surface of alumina with a polymer (collodion) to protect it from further processing.





Procedure: Anodization (cont.)

- Remove Al substrate in a saturated HgCl_2 solution.
- Use a piece of silicon to pick up oxide and polymer and move to 5 wt. % phosphoric acid. This removes barrier layer.
- Remove collodion and place alumina on desired substrate- silicon for SEM characterization.





Procedure: Thermal Evaporation

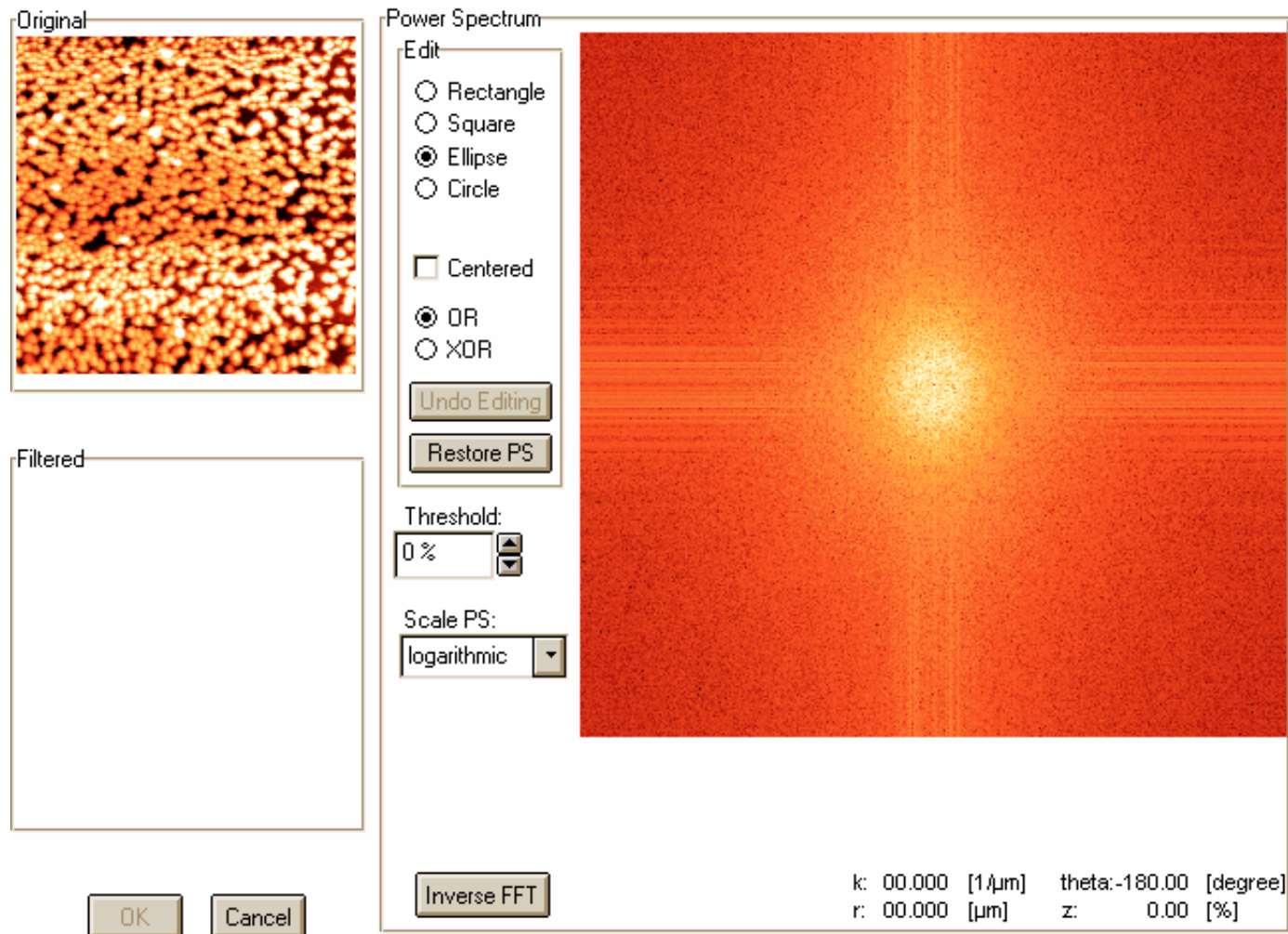
- Thermally Evaporate Gold onto all Samples
 - Must be done one sample at a time, because alignment is critical.
 - Gold layer should be $\sim 50\text{nm}$ thick.



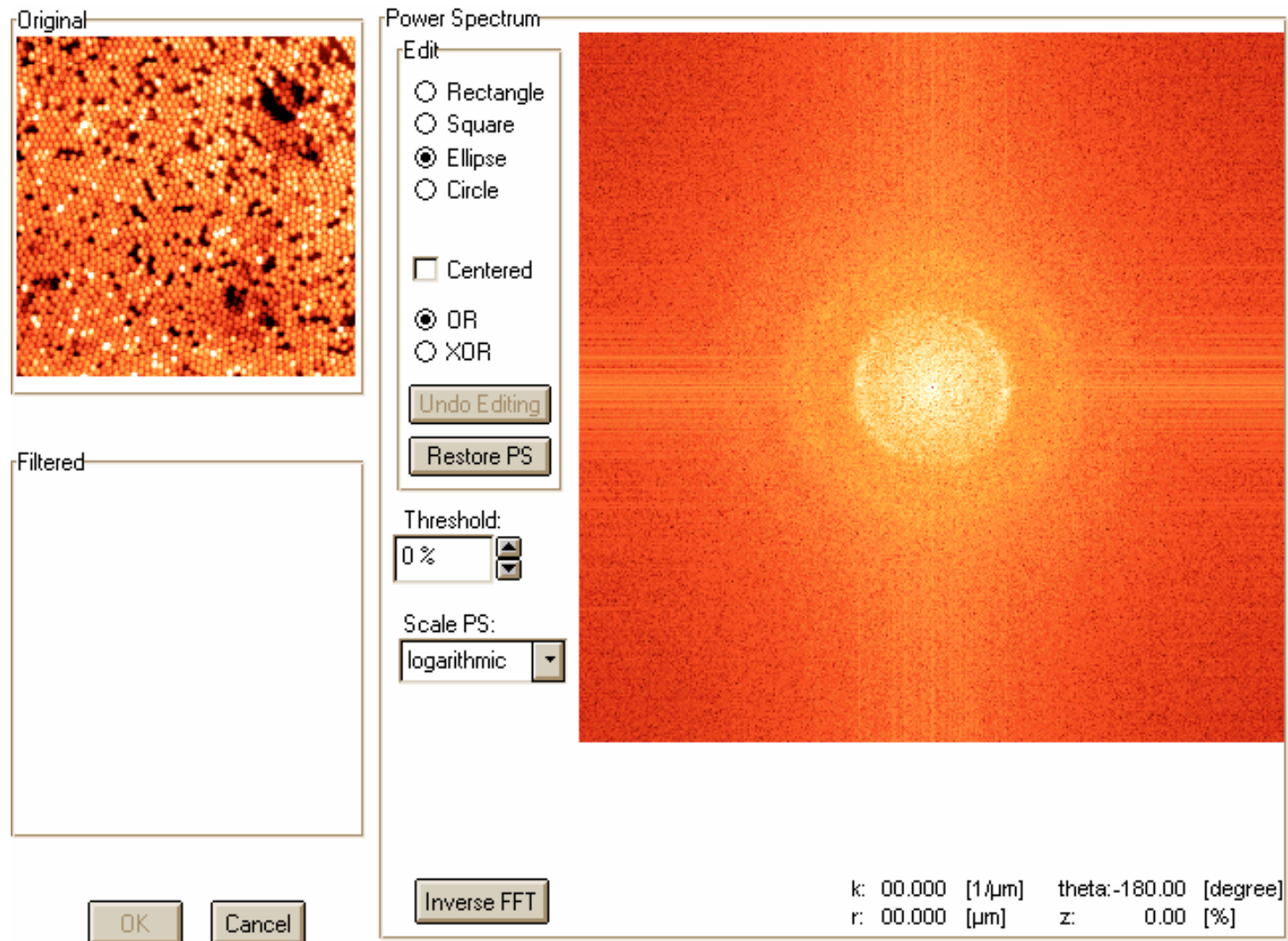
- Remove AAO with double stick tape.



Results: AFM Characterization- disordered Au dots



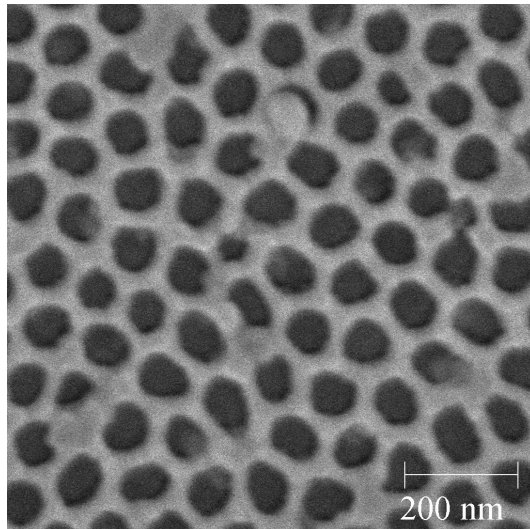
Results: AFM Characterization- ordered Au dots



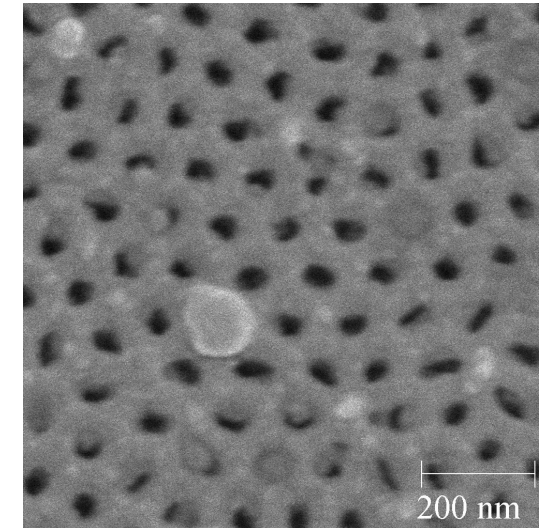
Results: SEM Characterization- silicon substrate



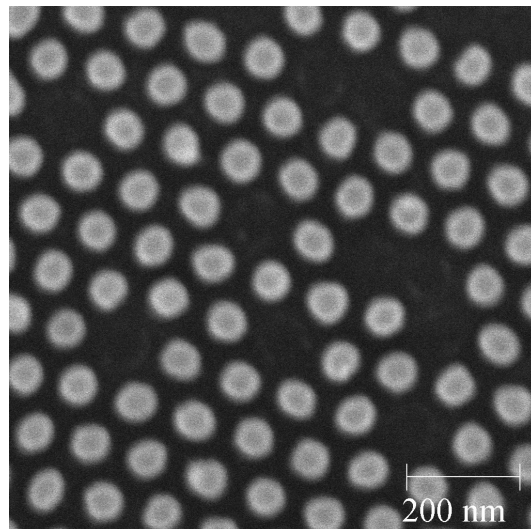
Ordered AAO (100k magnification)



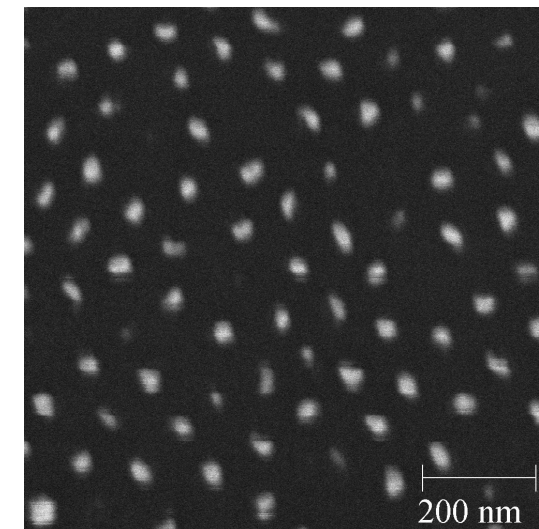
Unordered AAO (100k magnification)



Ordered Au dots (100k magnification)



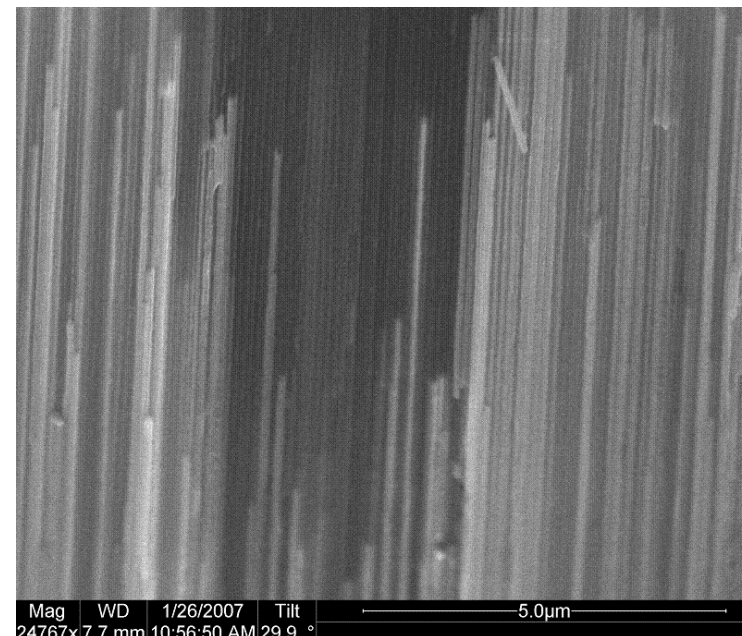
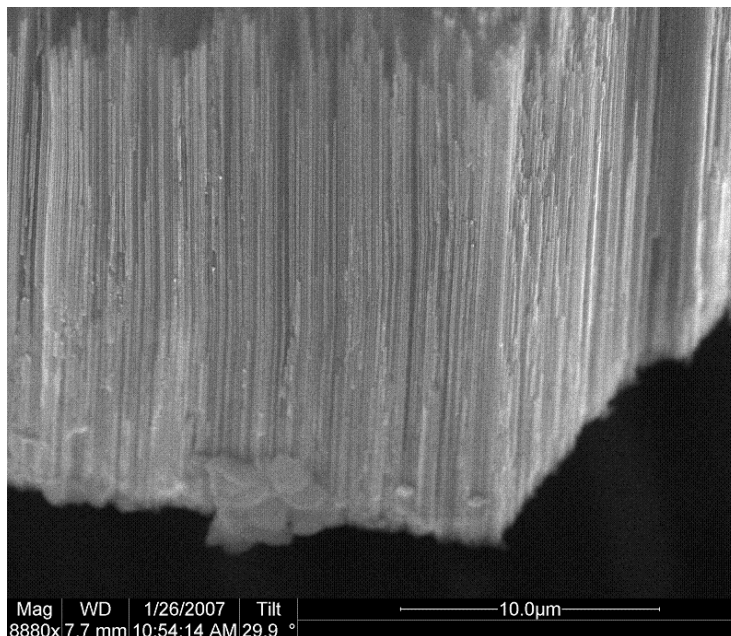
Unordered Au dots (100k magnification)





Metal nanowire growth

- Metal nanowires, such as silver, gold, nickel, can be fabricated in the template using electroplating method

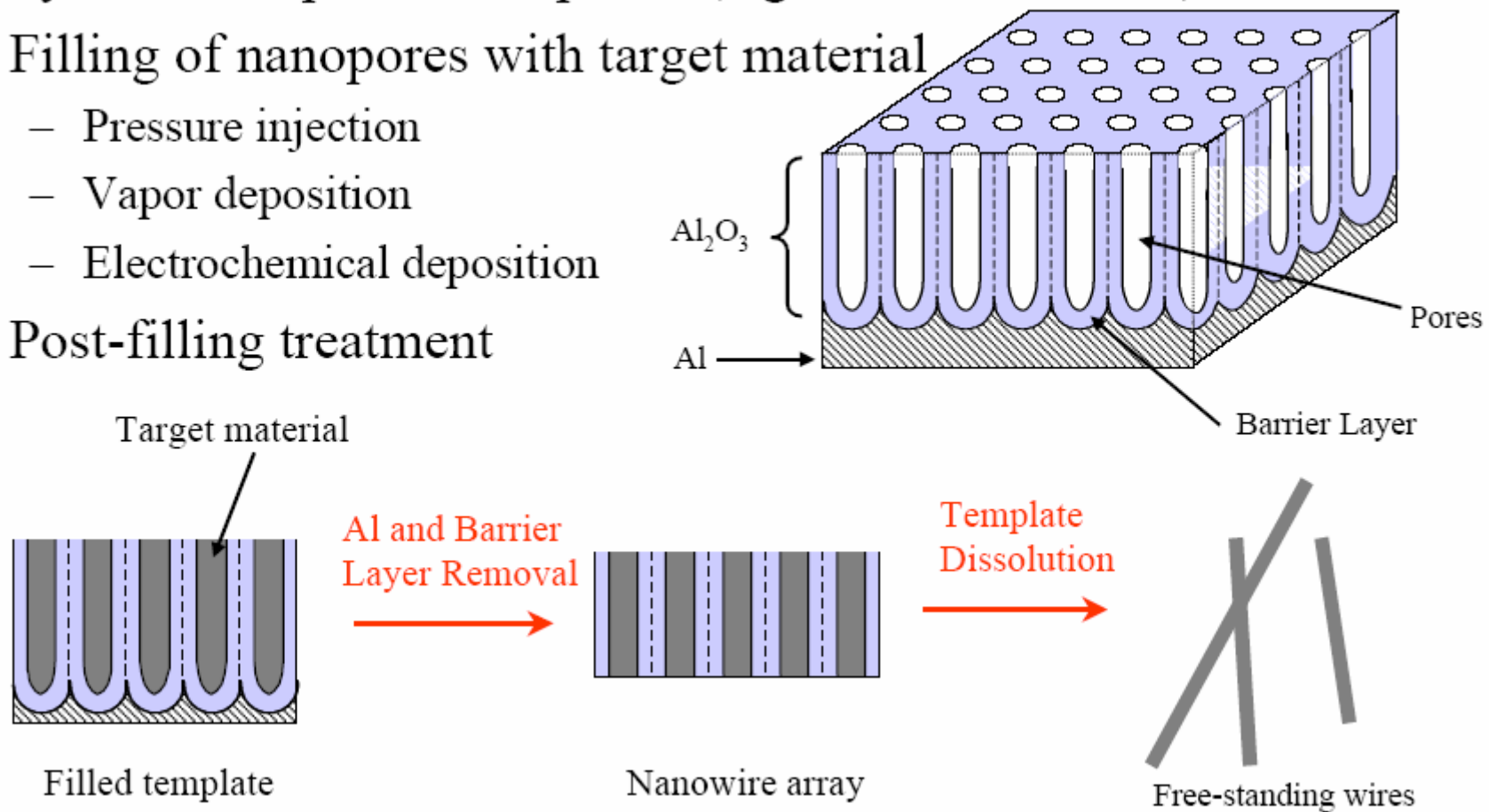


SEM images showing nanowires grown inside the porous template



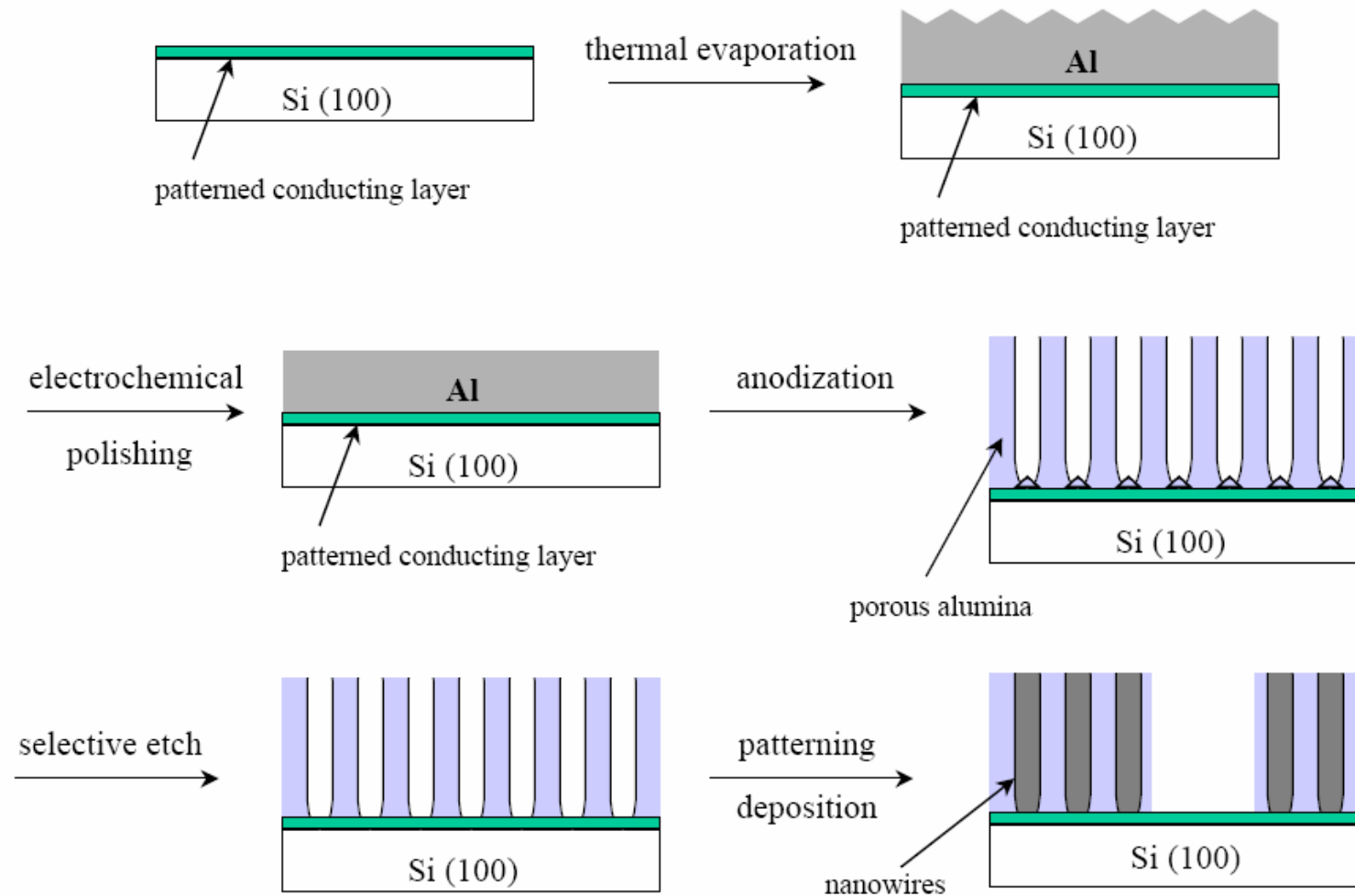
Template-Assisted Nanowire Fabrication

- Synthesis of porous templates (e.g., anodic alumina)
- Filling of nanopores with target material
 - Pressure injection
 - Vapor deposition
 - Electrochemical deposition
- Post-filling treatment





Alumina Templates on Silicon Wafers (I)



Bonding



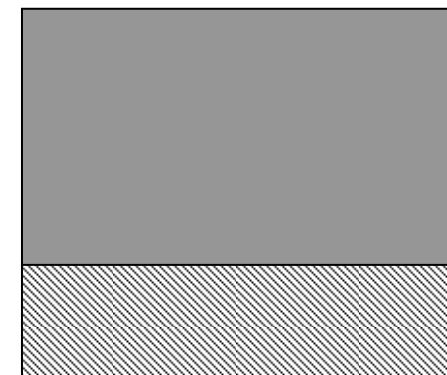
High P, T



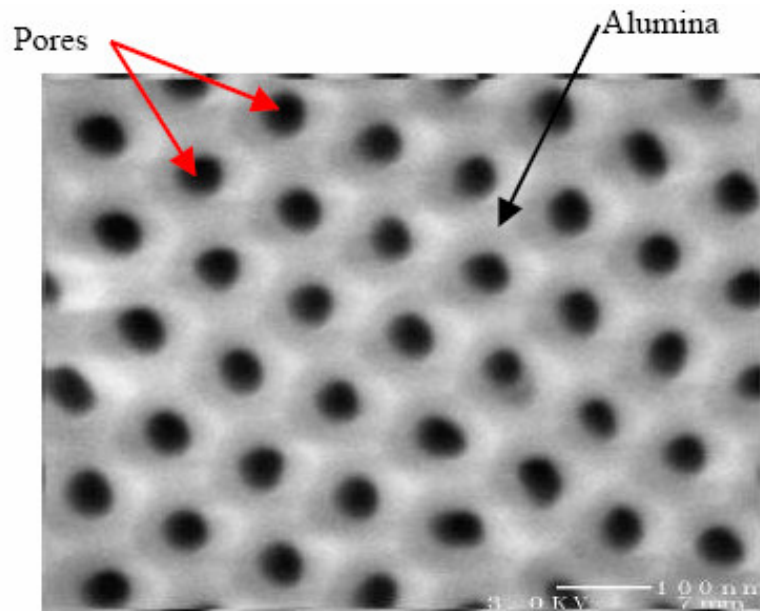
99.999% Al foil



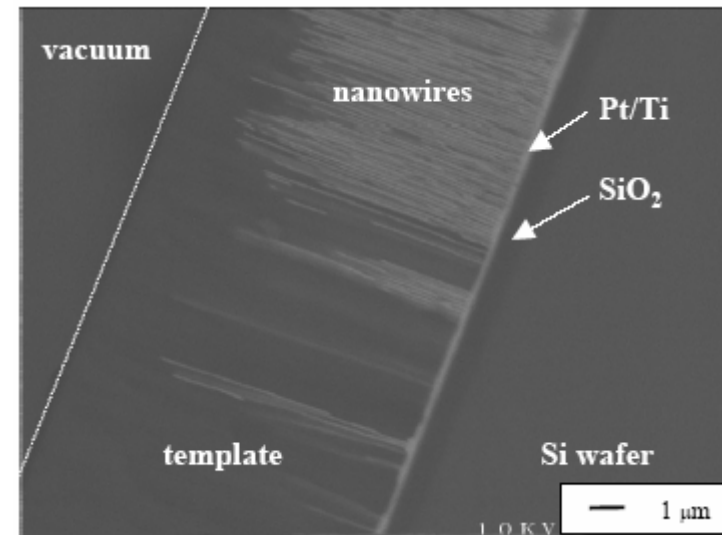
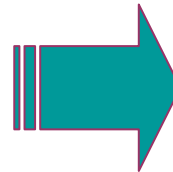
P-type Si (111)



Alumina Templates on Silicon Wafers (II)



SEM image of porous alumina anodized in 4 wt.% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ at 45 V. The pore diameter is ~ **44 nm**.



40 nm Bi nanowires deposited in the porous alumina template on a silicon wafer with a conducting adhesion layer.

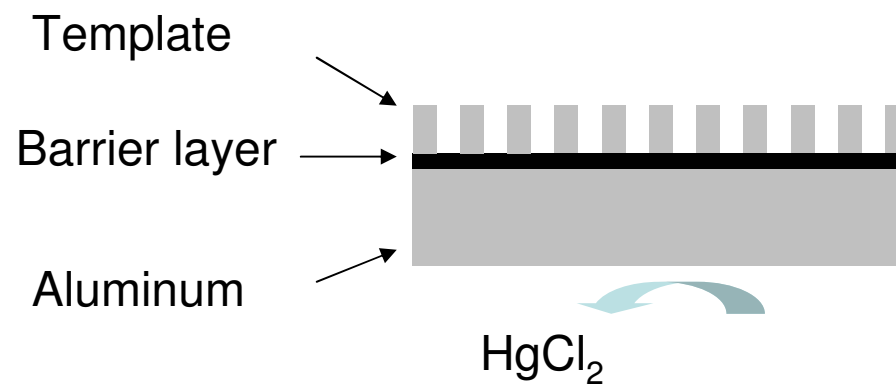


Fabrication processes

- Removal of aluminum
- Handling with glass slide



Rinse with
deionized water

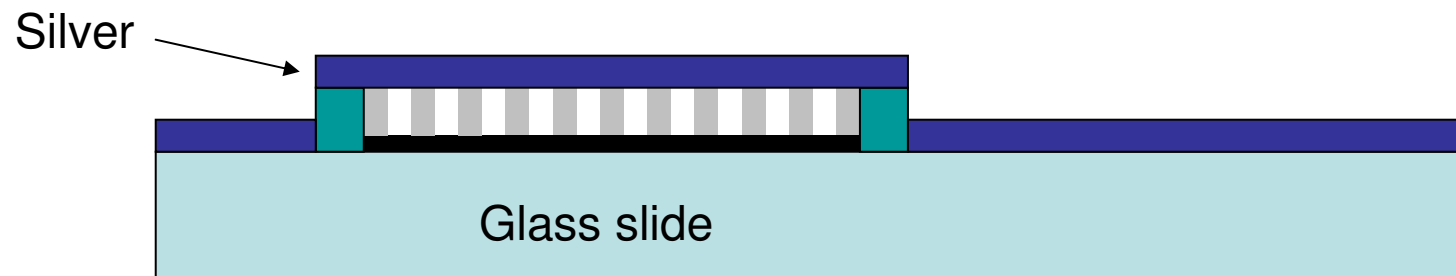


← In a plastic
basket



Fabrication processes

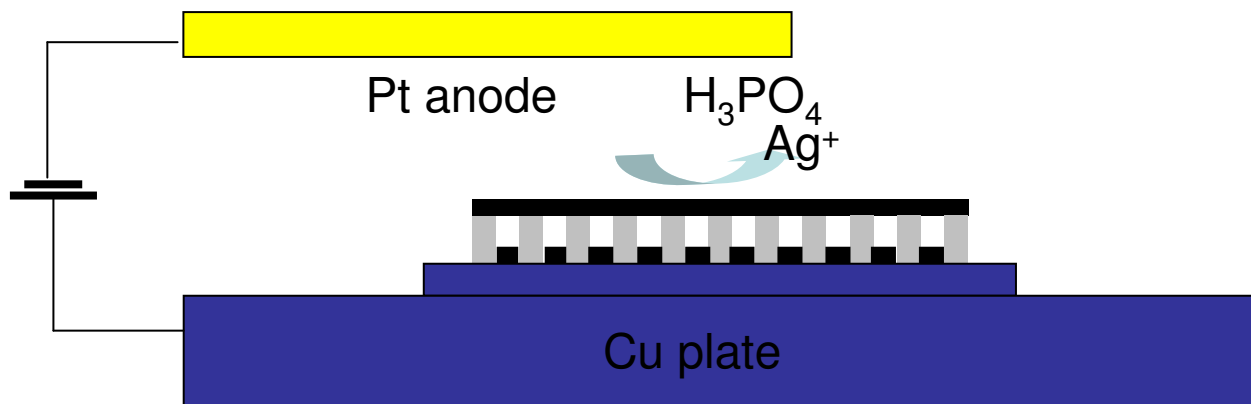
- Seed layer deposition





Nanowire growth

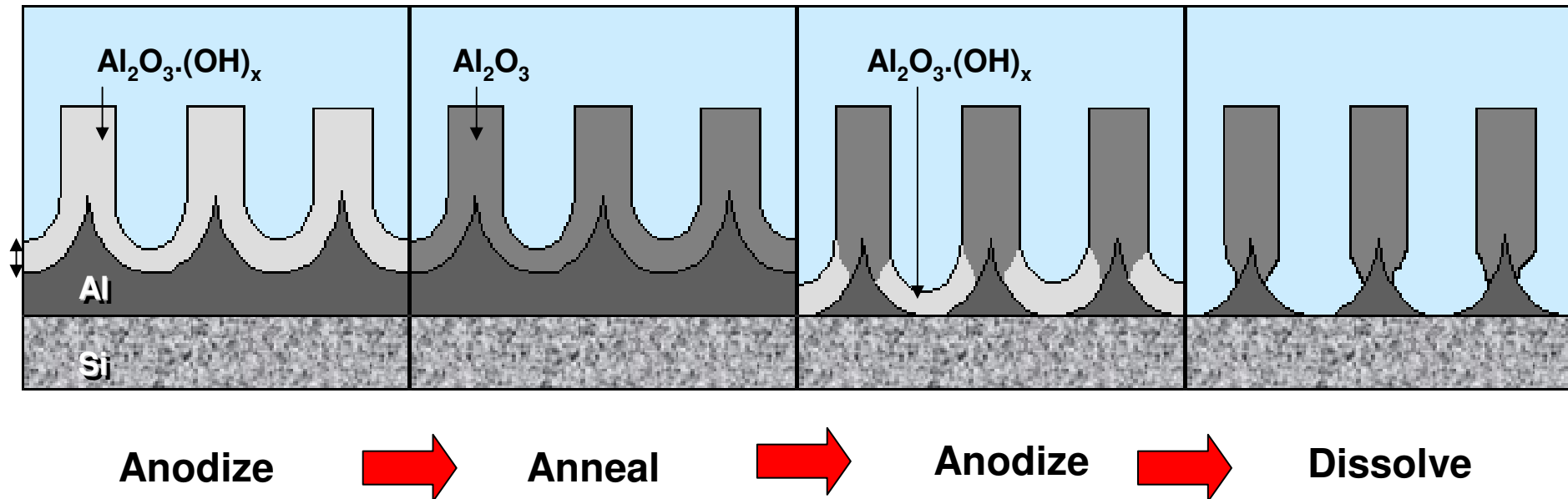
- Barrier layer removal
- Nanowire deposition



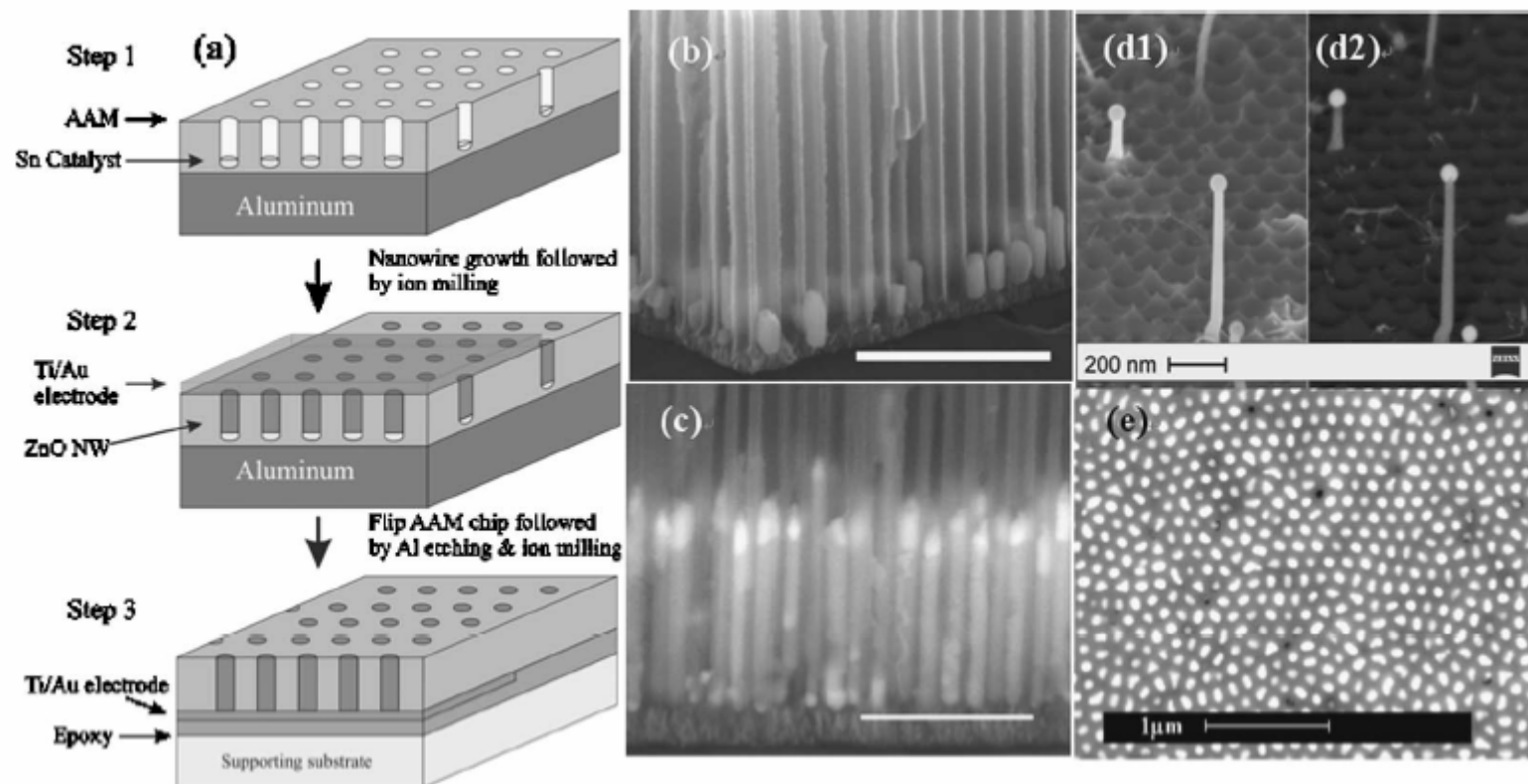
Thinning the Barrier Layer



- Barrier layer thickness $\approx 1.2 \text{ nm/V}$
- => Need to thin the barrier layer to access the substrate



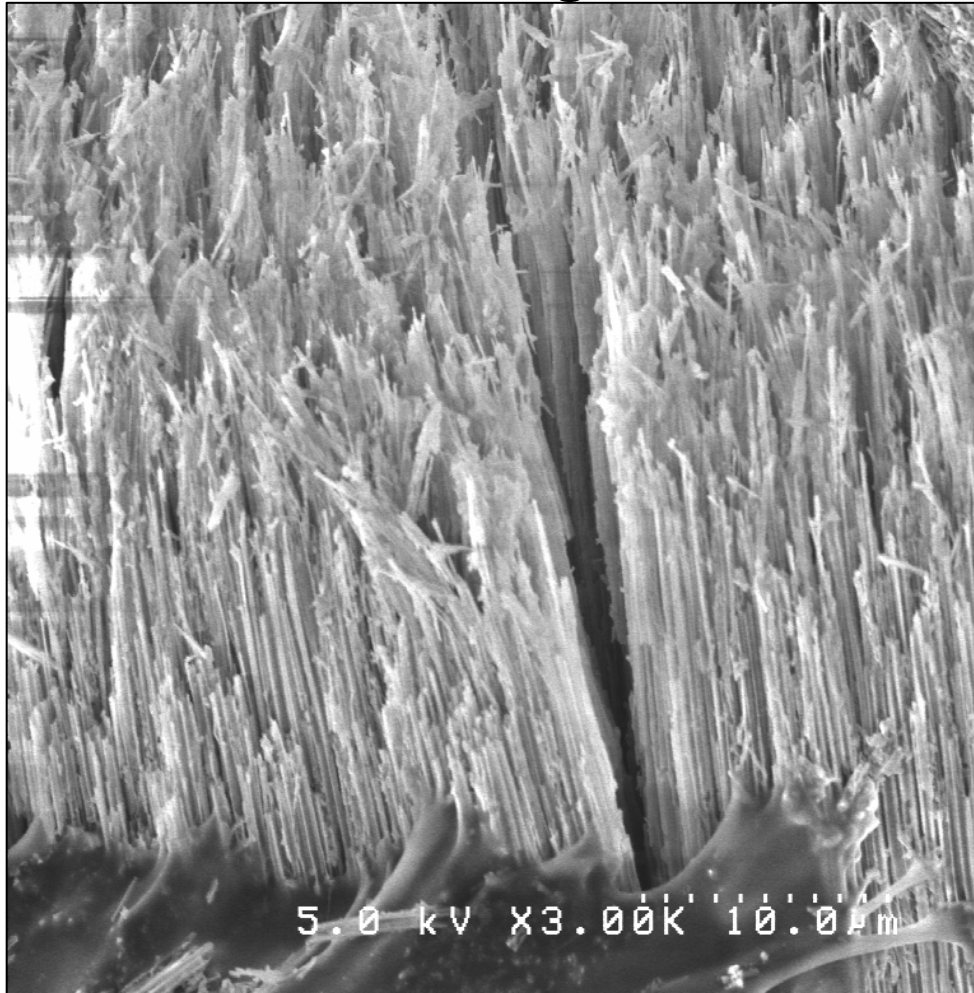
Semiconductor nanowires



Z. Fan *et al*, *Appl. Phys. Lett.* (2006)

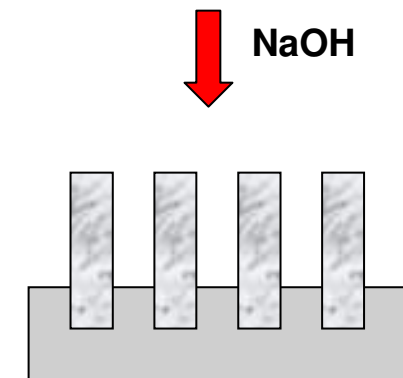
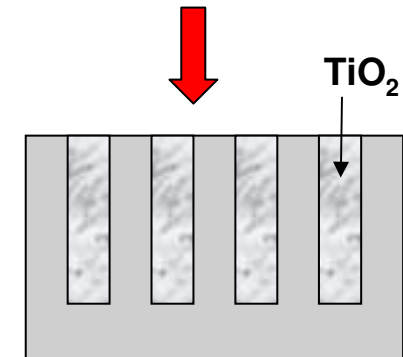
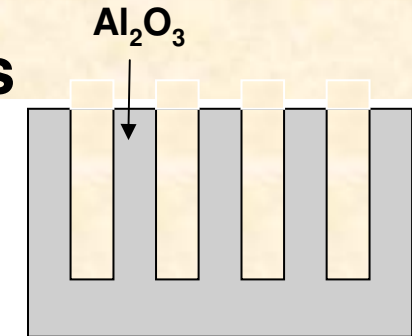
Nanorods/tubes

can be grown inside the pores



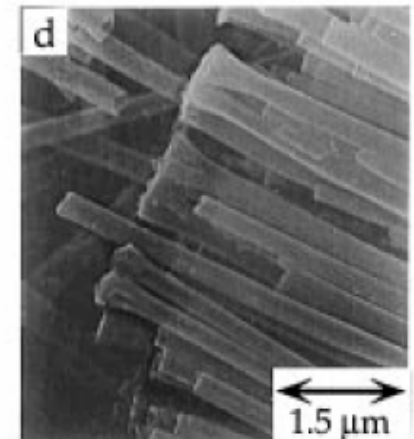
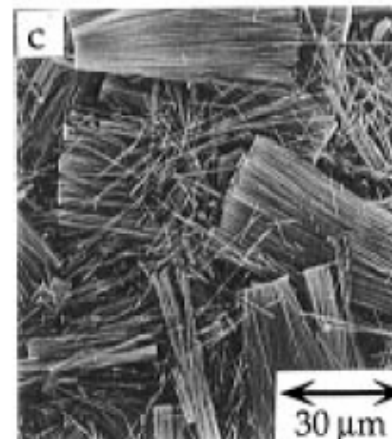
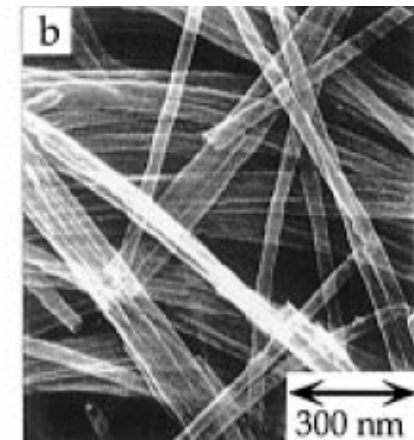
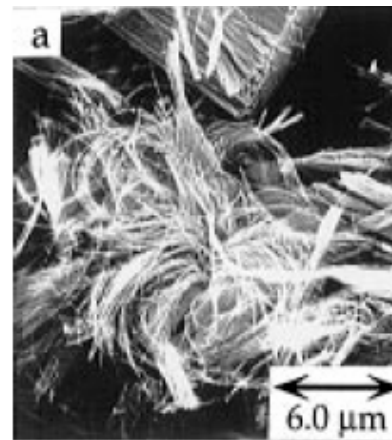
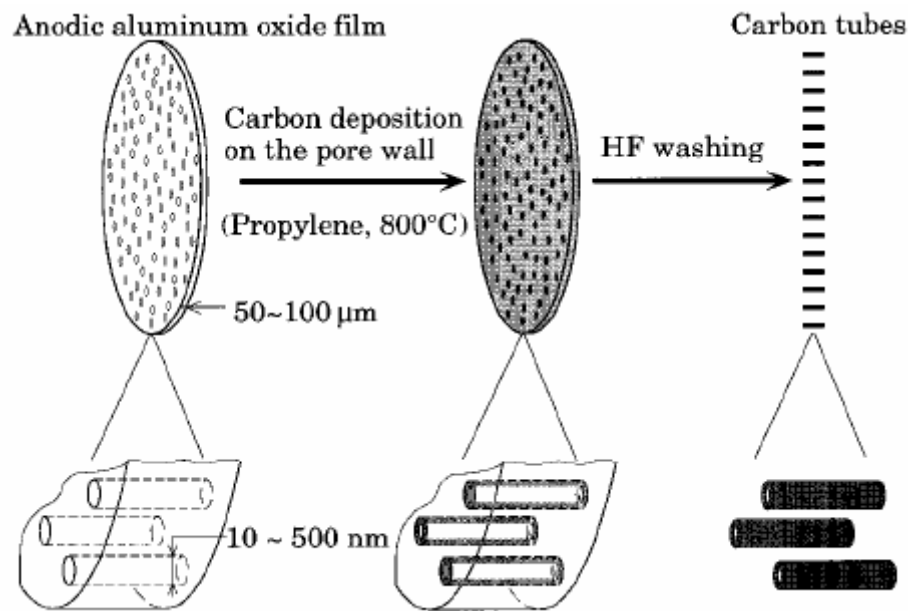
e.g. TiO_2 grown by sol-gel

Nanofabricação 2008
gomes@cbpf.br



Fabrication of carbon nanotubes

- The films were impregnated under vacuum with a mixture of furfuryl alcohol and oxalic acid
- Polymerization and carbonization



T Kyotani et al, *Chem. Mater.* 1996
Nanofabricação 2008
gomes@cbpf.br

Selective area growth

- M.A.S.Chong et al, Appl.Phys.Lett. (2006)

