



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

VÝROBA HLINÍKOVÝCH NANO-ŠABLON POMOCÍ KONTROLOVANÉ ANODIZACE V ROZTOKU

FABRICATION OF ALUMINIUM NANO-TEMPLATES BY CONTROLLED DIP ANODIZING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kamil Stehlíček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Lednický, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Kamil Stehlíček**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Lednický, Ph.D.**
Akademický rok: 2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Výroba hliníkových nano–šablon pomoci kontrolované anodizace v roztoku

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce je zaměřena na přípravu porézní aluminu pomocí anodické oxidace hliníku a zlepšení samouspořádaní porézní struktury za pomoci velmi přesně kontrolovaného smáčení a procesu anodizace.

Cíle bakalářské práce:

1. Provedte literární rešerši v oblasti výroby porézní aluminu. Soustřeďte se především na techniky a parametry dosahující nejlepší uspořádanosti struktur.
2. Připravte ovládací program pro kontrolu smáčení a anodizace.
3. Navrhněte experiment pro porovnání vlivu jednotlivých parametrů.
4. Provedte diskusi získaných výsledků a zhodnoťte účinnost a využitelnost implementace.

Seznam doporučené literatury:

SULKA, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. Nanostructured Mater. Electrochem. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1–116, isbn: 9783527318766.

LEE, W. and PARK, S.-J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures, Chem. Rev., vol. 114, no. 15, pp. 7487–7556, Aug. 2014, issn: 0009-2665.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

V této práci se zaměřujeme na optimalizaci výroby porézního oxidu hliníku (porézní aluminy) pomocí nových metod s důrazem na uspořádanost výsledné struktury. Teoretická část slouží jako rešerše daného tématu a také k nastolení počátečních podmínek pro experimenty. V experimentální části už hledáme optimální parametry pro tvorbu uspořádaných struktur porézní aluminy. Mimo to se práce zabývá i návrhem aparatury a zpracováním programu k jejímu ovládní.

Summary

In this thesis we focus on the optimization of the technological process of making porous aluminium oxide (porous alumina), with emphasis on the level of orderliness of the final structure. Theoretical part is aimed primarily at the research part with overlap to defining the initial parameters values for experimental part. Experimental part is then focused on finding the optimal values of experimental parameters. Parallel task to the experimental part is the assembly of the laboratory setup used for anodization process.

Klíčová slova

smáčení, hliník, porézní alumina, wafer, anodizace

Keywords

dousing, aluminium, porous alumina, wafer, anodization

STEHLÍČEK, K. *Výroba hliníkových nano-šablon pomocí kontrolované anodizace v roztoku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2022. 40 s. Vedoucí práce Ing. Tomáš Lednický, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pouze pod odborným vedením Ing. Tomáše Lednického, Ph.D. a s použitím literatury, kterou cituji. Grafické podklady a snímky jsem zpracoval a vytvořil samostatně, pokud u konkrétního případu není uvedeno jinak.

V Brně dne 20. května 2022

Kamil Stehlíček

Poděkování

Děkuji Ing. Tomáši Lednickému, Ph.D. za odborné vedení, konzultace při psaní této práce a za pomoc s přípravou všech potřebných vzorků.

Kamil Stehlíček

Obsah

Úvod	3
1 Teoretická část	5
1.1 Hliník a jeho anodický oxid	5
1.2 Proces anodizace hliníku	6
1.2.1 Časový vývoj anodizace porézní aluminy	7
1.2.2 Vznik pórů porézní aluminy	8
1.3 Vlastnosti, struktura a charakterizace porézní aluminy	9
1.3.1 Vliv teploty	10
1.3.2 Vliv příměsných látek v elektrolytu	10
1.3.3 Vliv úpravy vzorku	11
1.3.4 Jiné metody anodizace	11
1.3.5 Tloušťka anodizované vrstvy	12
1.3.6 Průměr póru	13
1.3.7 Vzdálenost pórů	13
1.3.8 Tloušťka stěn	14
1.3.9 Pórovitost	14
1.3.10 Objemová expanze	15
2 Motivace výroby aluminy novými postupy	17
3 Příprava a sestavení aparatury a programování	19
3.1 Anodizační aparatura	19
3.2 Ovládací program	20
3.2.1 Grafické prostředí	20
3.2.2 Programování Arduina	21
4 Experimentální část	23
4.1 Statický versus dynamický experiment	23
4.2 Volba materiálu pro anodizaci	24
4.2.1 Hliníkový plech	24
4.2.2 Substrátový disk	24
4.3 Výchozí parametry anodizace	25
4.4 Statický experiment	26
4.4.1 Výsledky statické experimentální části	26
4.5 Dynamický experiment	28
4.5.1 Výsledky dynamické části experimentu	28
4.6 Snaha minimalizace menisku	32

4.6.1	Nemísitelná mezivrstva	32
4.6.2	Příměši v elektrolytu	33
4.6.3	Vytvoření externího rozhraní	33
	Závěr	37
	Literatura	39

Úvod

Rozmach nanotechnologií lze v dnešní době zaznamenat prakticky již v každém oboru. Počínaje využitím v lékařství, přes čipy až například po materiálové inženýrství. Co se nanostruktur týče, lze je rozdělit do tří množin. 2D struktury - zde se jedná primárně o tenké nanovrstvy a povlaky. 1D struktury - zde najdeme například nanodrátky, případně i nanotrubičky. Finálně pak 0D struktury, které zahrnují například nanočástice a kvantové tečky.

V této práci se budeme zabývat optimalizací výroby šablon z anodického oxidu hlinitého (neboli alumina) s důrazem na uspořádanost. Taková šablona slouží primárně k výrobě výše zmíněných 1D struktur a to sice nanodrátků, jejichž uplatnění můžeme najít například v materiálovém inženýrství. Případně pak i k výrobě 0D struktur kam patří například nanočástice, které mají své využití například v chemii. Mimo výrobu nanoproduktů můžeme aluminu (oxid hlinitý) uplatnit i u optických aplikací, neboť má zajímavé vlastnosti i co se rozptylu světla týče.^[13]

Proces přípravy aluminy se nazývá anodizace (jiným názvem i eloxování, nebo elektrochemická oxidace). Využívá se průmyslově, například za účelem zlepšení chemické i mechanické odolnosti hliníku vůči vnějším vlivům. Mimo to se ale také používá pro výše zmíněné účely a výzkum.

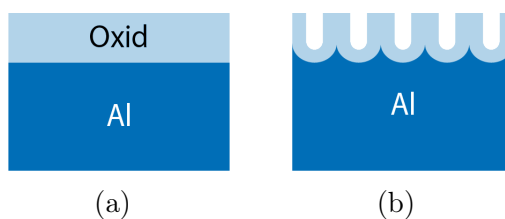
V této práci pojednáváme o metodách anodizace, které by měly docílit lepší uspořádanosti. Mezi takové metody patří metoda postupného smáčení, která bude pro tuto práci stěžejní. To doprovázíme dalšími pomocnými technikami, které by měly vést ke zdárnějším výsledkům.

1. Teoretická část

1.1 Hliník a jeho anodický oxid

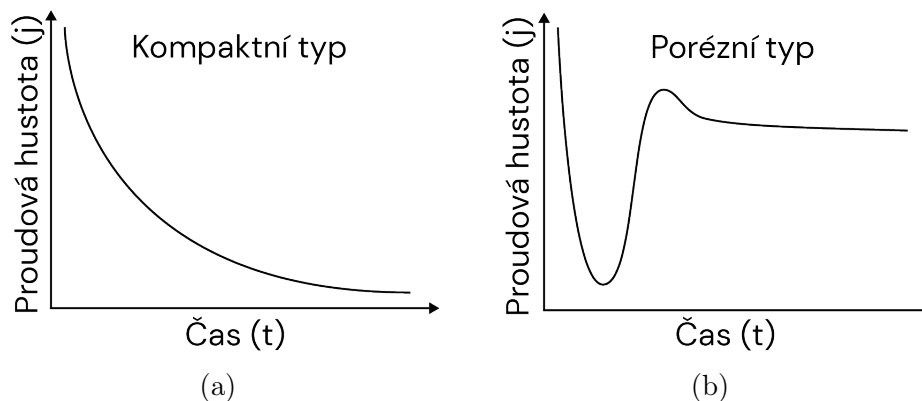
Na povrchu čistého hliníku se přirozeně vytváří tenká vrstva oxidu Al_2O_3 . Strukturu vrstvy oxidu lze následně anodizací upravit. Podle parametrů anodizace se také rozhoduje, jak bude taková vrstva oxidu růst.

Prvním typem je rovnoměrný růst do hloubky, ten nazýváme kompaktní (viz Obrázek 1.1 (a)). Druhým a pro oblast nanovědy mnohem zajímavějším typem růstu je takzvaný porézní (viz Obrázek 1.1 (b)). Anodizace porézního typu nás zajímá především z toho důvodu, že struktura výsledných pórů je jednoduše ovlivnitelná parametry jako jsou například vlastnosti elektrolytu či anodizační napětí.[8]



Obrázek 1.1: (a) Kompaktní typ aluminy. (b) Porézní typ aluminy. Převzato a upraveno z [6].

Obecně užití elektrolytu s nižším pH (například okolo 1, kyselinu s touto hodnotou užíváme i v experimentech) v kombinaci s nižší proudovou hustotou vede k tvorbě aluminy porézního typu. Naopak pH o vyšších hodnotách (ale stále v rozsahu kyselin) v kombinaci s vyšší proudovou hustotou vede ke kompaktní alumině. Výslednou strukturu lze pozorovat již při samotné elektrolýze z průběhu proudu (za předpokladu použití konstantního napětí, který napříč prací používáme), jak popisuje Obrázek 1.2.

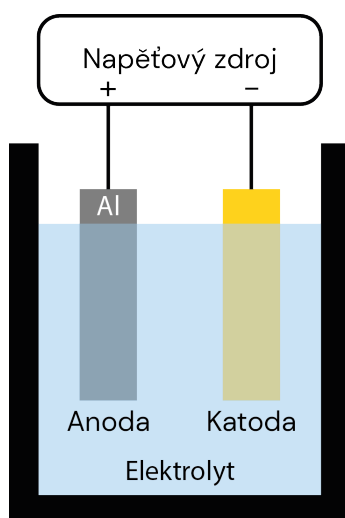


Obrázek 1.2: (a) Exponenciální průběh proudové hustoty odpovídající anodizaci kompaktního typu. (b) Složitější průběh proudové hustoty odpovídající anodizaci porézního typu. (Jedná se o ideální průběh, reálná proudová hustota se může napříč vzorky odchylovat.) Převzato a upraveno z [6].

U aluminu kompaktního typu platí, že její tloušťka je lineárně úměrná aplikovanému napětí. Oproti tomu tloušťka aluminu porézní struktury je lineárně úměrná času anodizace.[1]

1.2 Proces anodizace hliníku

Anodizace je elektrochemický proces, při kterém je anodizovaný hliník ponořen do elektrolytu a protéká jím proud (Obrázek 1.3). Lze použít jak střídavé, tak stejnosměrné napětí. Stejně tak jsou možné oba typické módy provozu zdroje: s konstantním napětím, nebo s konstantním proudem. Vzorek hliníku slouží jako kladná elektroda. Jako záporná elektroda se často používají ušlechtilé kovy jako zlato či platina. Jako záporná elektroda postačí ovšem i samotný hliník. Materiál elektrody zde volíme tak, aby byl vůči anodizaci odolný a nedocházelo k jeho chemické redukci během procesu.



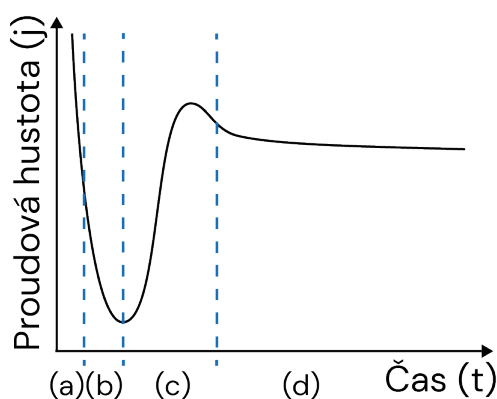
Obrázek 1.3: Schéma aparatury dvouelektrodové anodizace.

Anodizaci můžeme rozdělit na *mild* a *hard* anodizaci. V této práci se budeme zabývat *mild* anodizací, která nám poskytne mnohem lepší kontrolu nad anodizačním

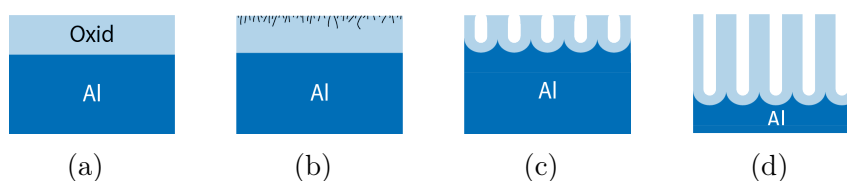
procesem. Ta obecně probíhá za nižších napětí pohybujících se okolo 50 V (záleží ovšem i na konkrétním elektrolytu), kde nehrozí proražení oxidové vrstvy. Oproti tomu *hard* anodizace probíhá typicky s napětími nad 100 V. Pojí se s ní ale také nevýhody jako například větší náchylnost na proražení aluminiové bariéry, poškození vzorku kvůli vysokému napětí (hromadně označováno jako *burning* efekt) a vznik defektů. Obecně se tyto problémy řeší různými aditivy do elektrolytu. Kvůli vyššímu použitému napětí je ovšem *hard* anodizace mnohem rychlejší při tvorbě vrstvy aluminy.[7, 14]

1.2.1 Časový vývoj anodizace porézní aluminy

Na Obrázcích 1.4 a 1.5 vidíme časový vývoj anodizace porézní aluminy, který můžeme rozdělit do několika fází (*a*, *b*, *c*, *d*). Fáze *a* je význačná nejvyšší proudovou hustotou. Ta má za následek vytvoření tenké vrstvy oxidu na hliníku, který je v podstatě identický, jako alumina kompaktního typu. Ve fázi *b* se pomalu začínají tvořit kanálky v kompaktní alumině (v podstatě zárodky pórů) na různých povrchových nečistotách či defektech. V další fázi *c* dojde k proražení této kanáلكové tenké struktury a začnou se tvořit póry. Finálně ve fázi *d* dochází k postupnému růstu pórů.

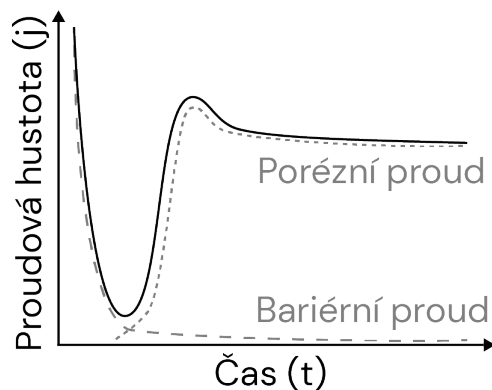


Obrázek 1.4: Časový vývoj proudové hustoty při anodizaci aluminy porézního typu. Převzato a upraveno z [6].



Obrázek 1.5: (a), (b), (c), (d) Fáze růstu porézní aluminy. Převzato a upraveno z [5].

Při anodizaci s konstantním napětím můžeme objasnit závislost proudové hustoty na čase z Obrázků 1.4 a 1.5 složením dvou souběžných proudů. Prvotní proud (bariéurní) je z počátku velký, neboť protéká ještě nezoxidovaným hliníkem, který má minimální odpor. Postupně narůstá vrstva kompaktní aluminy a tak je bariéurní proud exponenciálně utlumován kvůli nárůstu odporu vznikající kompaktní oxidové vrstvy. V návaznosti na to vzniká porézní proud, který je umožněn díky rozpouštění a porušení struktury aluminy kyselinou. Nakonec dojde k ustálení porézního proudu.[8]

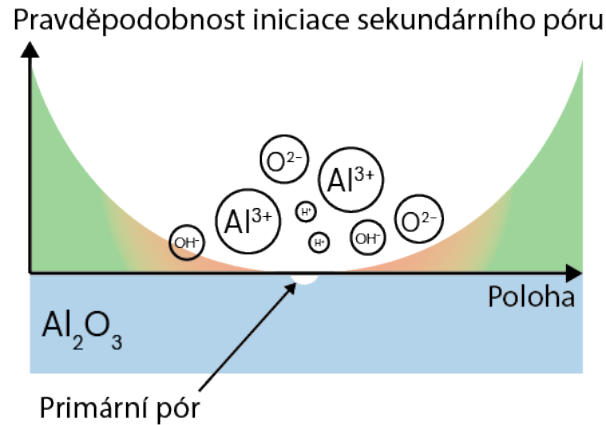


Obrázek 1.6: Skládání anodizační proudové hustoty ze dvou základních proudových hustot. Převzato a upraveno z [5].

1.2.2 Vznik pórů porézní aluminy

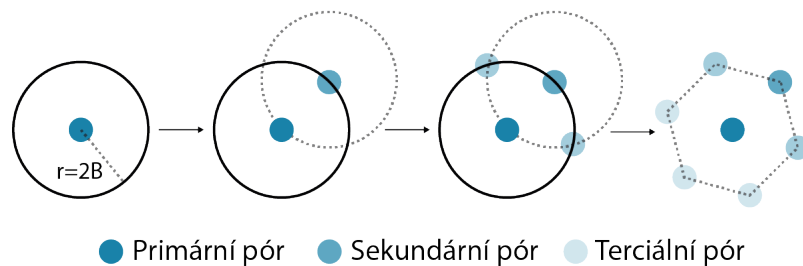
Vznik pórů, který nastává při přechodu mezi fázemi (a) a (b) z Obrázku 1.1, lze vysvětlit pomocí produktů vznikajících rozkladem oxidu hliníku a elektrolytu. Při poklesu bariérního proudu kvůli zvýšení odporu oxidu hliníku je v okolí rozhraní oxid/elektrolyt díky elektrolýze rozpuštěno mnoho iontů. Obzvláště důležité jsou ke konci fáze (b) ionty O^{2-} a H^+ . Ty díky tepelným přechodům mohou migrovat buď z oxidu do elektrolytu (O^{2-}), nebo opačným směrem (H^+). Je dobré podotknout, že tato migrace je dle experimentů podpořena i kyselým prostředím, neboť k růstu pórů v neutrálním prostředí téměř nedochází. Pokud dojde na vhodném místě (defekty, nečistoty, hranice zrna) k lokálnímu zvýšení kladného náboje transportem jednoho z iontů O^{2-} nebo H^+ , dojde pak s velkou pravděpodobností k iniciaci růstu póru. Iniciace a růst póru má za následek zvětšení proudové hustoty v oblasti póru, což vede i ke generování Joulova tepla. To následně zvyšuje šanci na další kladnou ionizaci oxidu. Pokud by takto proces probíhal dále, pór by se neustále zvětšoval do hloubky i do šířky, až by byla nakonec odleptána celá vrstva oxidu. Tomuto jevu se říká *break-down* a lze jej docílit pomocí různých typů kyselin v kombinaci s danými anodizačními napětími.[2]

Při vhodně zvolených elektrolytech a anodizačním napětí dojde díky lokálnímu ohřevu k ionizaci molekul elektrolytu a oxidu, což v okolí póru vytvoří zvýšenou koncentraci iontů Al^{3+} , O^{2-} , OH^- , H^+ . Odlišná mobilita těchto různých iontů (kvůli různým hmotnostem prvků) zajistí, že bude v okolí póru převládat kladný náboj. Ten potlačí další tvorbu kladného náboje na oxidu a tím pádem zamezí tvorbě dalších pórů. Tento jev je ovšem pouze krátkodosahový. Pravděpodobnost vytvoření nového sekundárního póru se tedy zvyšuje s rostoucí vzdáleností od primárního póru. Celá situace je přiblížena na Obrázku 1.7.[2]



Obrázek 1.7: Iniciace primárního póru spolu s pravděpodobností iniciace sekundárního póru.

Po iniciaci sekundárního póru se tento jev začne řetězit a vzniká šestiúhelníkovitá struktura pórů s rozstupem dvojnásobku tloušťky bariéry B (popsána v dalších kapitolách) tak, jak naznačuje Obrázek 1.8.[2]



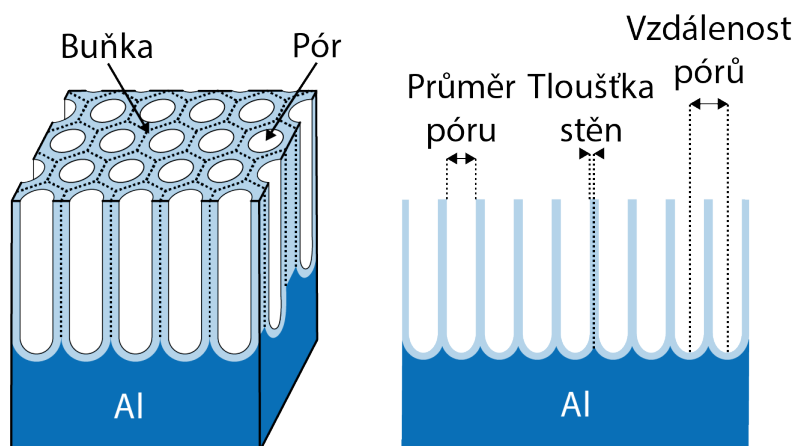
Obrázek 1.8: Vznik šestiúhelníkovité mřížky díky postupné iniciaci pórů. Převzato a upraveno z [5].

1.3 Vlastnosti, struktura a charakterizace porézní alumininy

Nyní si představíme obecný model porézní alumininy a popíšeme její jednotlivé specifické parametry a jevy, které ji konkrétně ovlivňují. V ideálním případě alumina vytvoří mřížku šestiúhelníkových buněk s póry v jejich středu (Obrázek 1.9).

Je nutno dodat, že všechny parametry alumininy jsou velmi závislé na daných anodizačních podmínkách. Proto se zde budeme zabývat pouze parametry vztaženými ke kyselíně šťavelové při *mild* anodizaci (pokud nebude řečeno jinak). Kyselina šťavelová byla užita i jako elektrolyt při experimentech (objasnění proč jsme vybrali zrovna tuto kyselinu následuje v dalších kapitolách). Dodáváme také, že všechny vzorce vystihující charakteristiky alumininy vychází pouze z empirického odvození.

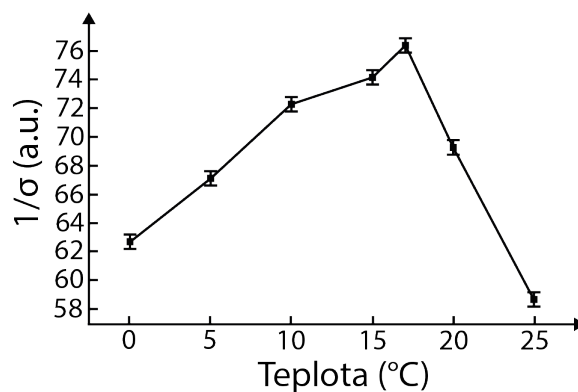
Pro tuto práci je zcela zásadní parametr uspořádanosti, proto se mimo samotných charakteristik alumininy zaměříme i na veličiny, které ovlivňují její uspořádanost.



Obrázek 1.9: Schéma ideální porézní aluminy v řezu. Převzato a upraveno z [6].

1.3.1 Vliv teploty

V experimentu se pro sérii teplot v rozsahu 35 °C až 50 °C s krokem 5 °C ukázalo, že nejlepší uspořádanost nastala při 35 °C (nejnižší teplota).[15] Obecně i při tvorbě aluminy platí, že nižší teploty dosahují lepší uspořádanosti.[15] Práce [3] pak ukázala, že optimální teplotou při které je dosaženo nejvyšší uspořádanosti je rozsah 15 °C až 17 °C. K tomu bylo v práci zmíněno, že při mírně vyšších teplotách je dosaženo horší uspořádanosti, struktury zato ale disponují většími oblastmi s jednotnou uspořádaností. Naměřený vliv teploty na uspořádání aluminy vidíme na Obrázku 1.10.



Obrázek 1.10: Závislost uspořádanosti vyhodnocené pomocí 2D FFT (*Fast fourier transform*) ze SEM (*Scanning electron microscope*) snímků póru na anodizační teplotě. Převzato a upraveno z [3].

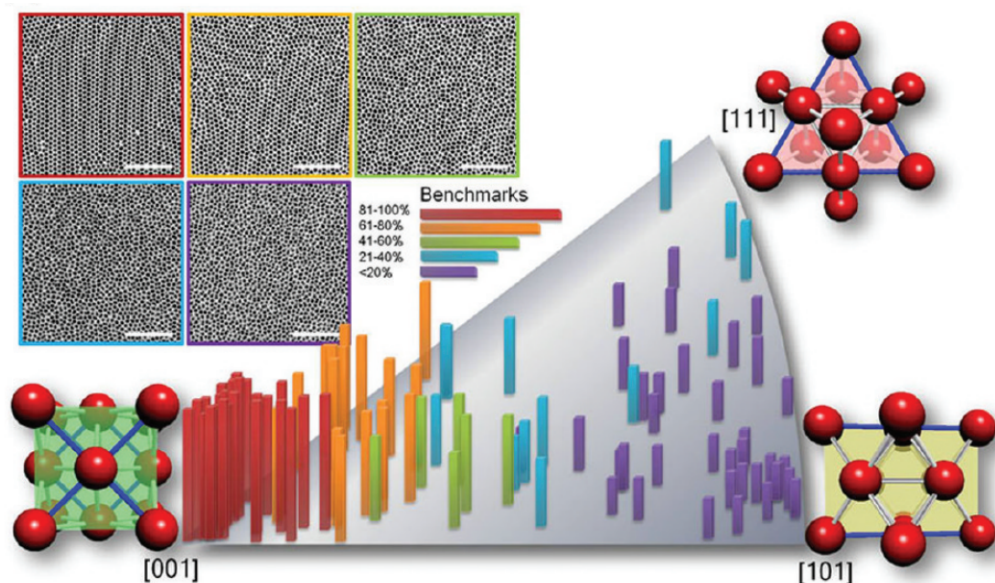
1.3.2 Vliv příměsných látek v elektrolytu

Dalším přínosným poznatkem je, že uspořádanost mohou významně ovlivnit i další příměsné látky v elektrolytu. Například v práci [12] je uvedeno, že přidání ethylenglykolu do elektrolytu mělo negativní dopad na pravidelnost aluminy. V práci byla prováděna *hard* anodizace s několika roztoky kyseliny šťavelové se základy o různých koncentracích ethylenglykolu. Konkrétně je v práci uvedeno použité anodizační napětí v rozsahu 120 V až 160 V. Další věcí, kterou bychom měli zmínit, je, že podle tohoto článku byly prováděny experimenty za teploty 0 °C, při které bylo dosaženo velice dobře uspo-

řádaných struktur, což odpovídá předchozímu bodu o vlivu teploty na pravidelnost aluminu.

1.3.3 Vliv úpravy vzorku

Na úrovni uspořádanosti se může také podílet to, jak vzorek před anodizací připravíme (to se týká primárně leštěných hliníků). To bylo potvrzeno v práci [10], kde byla prováděna standardní anodizace s jediným rozdílem a to úpravou vzorků před anodizací. Konkrétně se autoři pokoušeli o rekrystalizaci vzorku, aby dostávali co největší zrna (o velikosti v řádech milimetrů) a ideálně s nejtýpější orientací hliníku [001]. V práci je uvedeno, že právě na této orientaci dosahuje alumina nejlepšího uspořádání. Problémem může být nejen nevhodná orientace zrna, ale i odlišná orientace libovolných sousedních zrn. Ideálním modelem by byl monokrystal hliníku, v realitě se ale bohužel uspořádání aluminu poruší s velkou pravděpodobností i na hranici každých dvou sousedních zrn. Výsledky práce [10] jsou shrnuty Obrázkem 1.11.



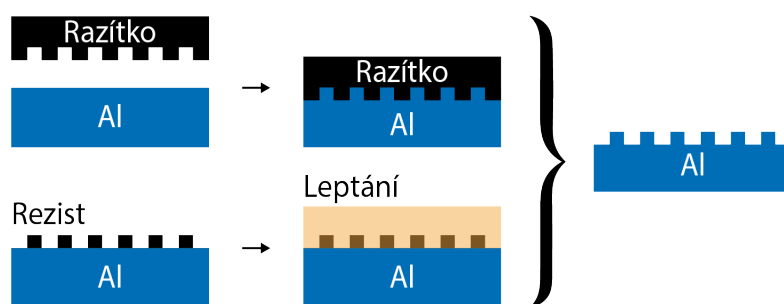
Obrázek 1.11: Řazení uspořádání pórů vyrostlých v různých krystalografických směrech. Uspořádanost klesá postupně pro orientaci značenou: červeně, oranžově, zeleně, modře a fialově. Výsledky byly vyhodnoceny pomocí RDF (*Radial distribution function*) maxim. Převzato z [10].

S předešlým odstavcem souvisí i fakt, že výslednou strukturu včetně uspořádanosti velmi ovlivní čistota anodizovaného vzorku. Jak se během následných pokusů při anodizaci ukázalo, běžná hliníková fólie zdaleka nedosahovala potřebné čistoty a byl problém se samotnou anodizací, natož s dobře uspořádanou strukturou. Proto je čistota vzorku důležitým parametrem.

1.3.4 Jiné metody anodizace

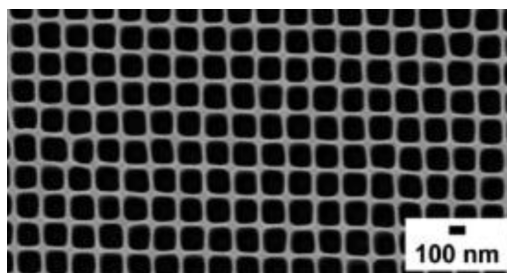
Jen okrajově zde zmíníme, že existují i jiné techniky, které dokáží vyrobit řádově lépe uspořádanější aluminu, než pomocí klasické anodizace (a to i na velice rozsáhlé ploše

v řádech cm^2). Mohou to být například techniky zmíněné v [4] jako litografie, či razítkování a následná anodizace. Obě techniky fungují na principu vytvoření povrchové struktury, která má námi zvolené rozmístění defektů, které později vedou k iniciaci pórů. Litografie i razítkování mají ale velké nevýhody oproti běžné anodizaci. U litografie samozřejmě potřebujeme celou litografickou aparaturu a celkově se už jedná o jiný technologický přístup k věci. S tím se pojí i řádově náročnější příprava vzorku k anodizaci. U razítkování zase nastává problém v tom, že razítko vydrží jen určitý počet použití. Další nevýhodou je také potřeba čistých prostor a příslušného přístroje schopného razítkování. Všechny tyto metody mají mnoho možností. U litografie je široká škála možných paprsků, které můžeme použít. Vybíráme zde především podle rozměrů struktur, kterých chceme dosáhnout. U razítkování musíme brát v potaz materiál, do kterého vzor razítka otlučujeme, a tomu také přizpůsobovat přítlačnou sílu razítka na vzorek.[4]



Obrázek 1.12: Příprava povrchu hliníku k anodizaci. Nahoře: razítkování, dole: litografie.

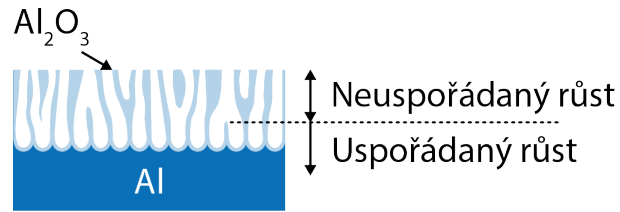
Na Obrázku 1.12 vidíme právě zmíněné postupy výroby. Oba vedou k hliníku, jenž má vroubky o daném rozložení a ty při anodizaci poslouží jako nukleační zárodky pro póry. Výsledná uspořádanost pórů je tedy zcela ovlivněna kvalitou a uspořádaností vyrobených vroubek. Díky tomu, že můžeme vytvářet prakticky libovolný tvar nukleačních zárodků, jsme pak schopni touto metodou vyrobit i porézní aluminu s jinou než šestiúhelníkovou mřížkou (Obrázek 1.13).



Obrázek 1.13: Odlišná struktura pórů dosažená litografickou přípravou vzorku. Převzato z [4].

1.3.5 Tloušťka anodizované vrstvy

Uspořádanost aluminy se odvíjí také od zkoumané hloubky. Postupným růstem aluminy do hloubky dochází k zániku, či vzniku nových pórů tak, aby výsledná struktura dosáhla co nejmenšího vnitřního materiálového pnutí, které je způsobeno nově vznikající vrstvou aluminy (Obrázek 1.14).[7]



Obrázek 1.14: Postupné uspořádávání se pórů s rostoucí hloubkou. Převzato a upraveno z [6].

1.3.6 Průměr póru

Pro určení průměru póru D_p platí jednoduchý vztah

$$D_p \approx \lambda_p U, \quad (1.1)$$

kde U značí anodizační napětí a $\lambda_p = 1,29 \text{ nm V}^{-1}$ je experimentálně určená konstanta úměrnosti.[8] Tento vztah nám říká, že průměr póru závisí lineárně na aplikovaném anodizačním napětí, což nám umožňuje velice jednoduše tento parametr ovládat.

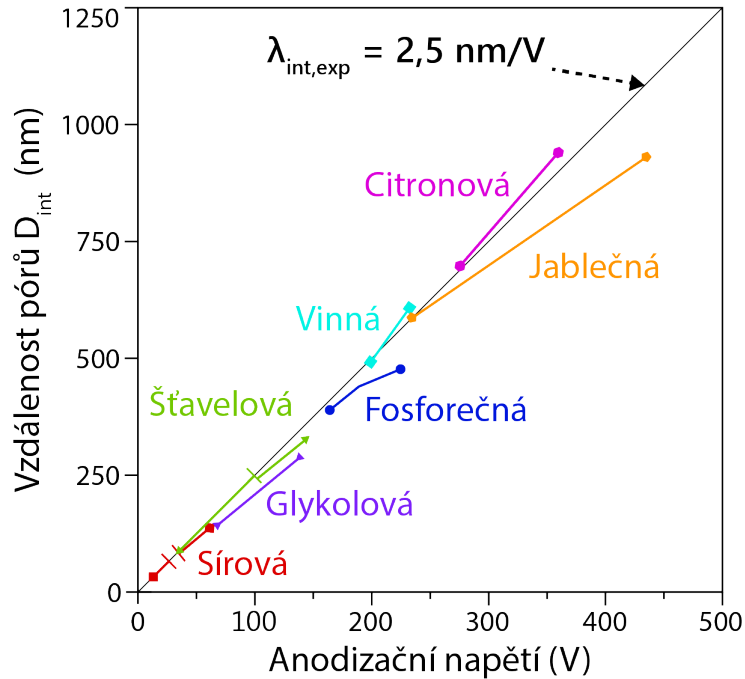
Dalším jevem, který by mohl průměr póru ovlivnit, by mohla být koncentrace elektrolytu. Zde se ale ukázalo, že koncentrace téměř žádný efekt nemá. Naproti tomu se ale ukazuje, že různé elektrolyty dosahují odlišných konstant úměrnosti λ_p . [8] Naše experimenty se ale odehrávají za celkem stálých podmínek, proto můžeme závislost na koncentraci elektrolytu zanedbat. Jiné je to ovšem už s teplotou, která má úměrný vztah k velikosti pórů. [8] Průměr pórů by měl být po celé jeho délce konstantní, nastává ovšem mírné zvětšení pórů na počátku aluminy kvůli delší expozici elektrolytu, který póry rozleptává a zvětšuje. [8]

1.3.7 Vzdálenost pórů

Vzdálenost pórů D_{int} je též lineárně úměrná použitému napětí U přes konstantu úměrnosti λ_{int} vztahem

$$D_{\text{int}} \approx \lambda_{\text{int}} U. \quad (1.2)$$

Důležitá je zde i volba elektrolytu, jelikož každý elektrolyt má jinou konstantu λ_{int} (viz Obrázek 1.15) a ta může být navíc teplotně proměnná. [8]



Obrázek 1.15: Závislost vzdálenosti pórů na užitém elektrolytu. Převzato a upraveno z [6].

Kvůli odlišným hodnotám konstanty λ_{int} vypořádaným napříč experimenty s odlišnými elektrolyty zde použijeme obecně uznávanou, empiricky vypořádanou hodnotu konstanty $\lambda_{int,exp} = 2,5 \text{ nm V}^{-1}$. [8] Tato hodnota má ale své omezení, neboť je platná pouze pro nižší napětí při *mild* anodizaci. [8]

1.3.8 Tloušťka stěn

Pro parametr tloušťky stěny W máme následující definiční vztah

$$W = \frac{D_{int} - D_p}{2}. \quad (1.3)$$

Z experimentů bylo vypořádané, že šířka stěny se dá vyjádřit i jako

$$W \approx \lambda_W B, \quad (1.4)$$

kde B je tloušťka bariéry a λ_W je konstanta, jejíž hodnota byla určena experimentálně pro dvojí rozsahy anodizačního napětí. Pro rozsah 5 V až 20 V $\lambda_W = 0,66$ a $\lambda_W = 0,89$ pro napětí vyšší. [8]

1.3.9 Pórovitost

Pórovitost udává poměr plochy samotných pórů S_{pores} vůči celkové ploše vzorku S . U této části bohužel panuje asi největší nekonzistentnost mezi naměřenými daty. Pravděpodobně největší závislost této veličiny tkví v pH elektrolytu a anodizačním napětí. [1] V práci [11] bylo ukázáno, že pórovitost o hodnotě 10 % vede k nejlepší uspořádanosti pórů.

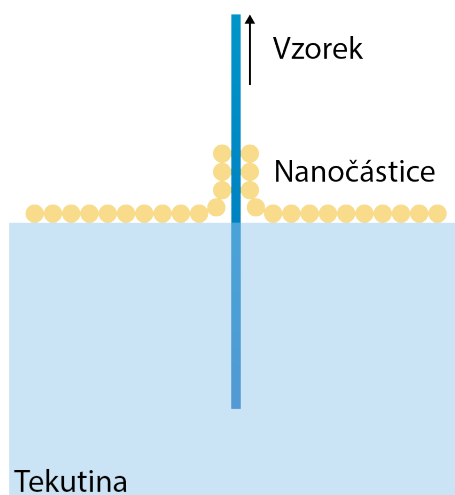
1.3.10 Objemová expanze

Jedná se o bezrozměrnou veličinu označovanou jako PBR (*Pilling–Bedworth ratio*), která je definována jako poměr aluminy vzniklé anodizací $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ vůči objemu anodizací spotřebovaného hliníku V_{Al} , tedy $PBR = \frac{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Al}}}$. Tento parametr nám dokáže částečně napovědět, jak dobře proběhlo uspořádání aluminy po anodizaci hlavně v hlubších vrstvách.[1]

Teoretická hodnota činí 1,6 a proto je běžnou praxí, že anodizovaný vzorek zvětší svůj objem. Experimentem ověřené hodnoty se pohybují v rozsahu od 0,9 do 1,6 kvůli nižší efektivitě anodizačního proudu.[1] Ukázalo se, že PBR roste lineárně se zvyšujícím se anodizačním napětím. Důležitým poznatkem je, že při hodnotě PBR 1,4 by mělo docházet k nejlepší uspořádanosti pórů v hlubších vrstvách aluminy a to bez ohledu na užitý elektrolyt.[1]

2. Motivace výroby aluminy novými postupy

Aluminové šablony hrají velkou roli ve výrobě nanoproductů. Výhoda těchto šablon je převážně jednoduchost a nenáročnost výrobního procesu. Některé jejich aplikace (například s optickým zaměřením) mohou ale cílit na struktury s vyšším stupněm uspořádanosti. Proto v této práci zkoumáme zcela jiný přístup k procesu anodizace, který má za cíl dosáhnout mnohem lepších výsledků uspořádanosti aluminy. Všechny běžně prováděné anodizace využívají takzvanou **statickou** anodizaci. U té pouze zanoříme vzorek do elektrolytu a spustíme anodizaci. Naše snaha se odklání od standardního postupu statické anodizace a snaží se vylepšit tento proces představením postupného smáčení (zanořování vzorku do elektrolytu). Takové anodizaci říkáme **dynamická**. Teoretická výhoda dynamické anodizace spočívá v tom, že by póry měly postupným smáčením dosahovat lepší uspořádanosti. A to díky postupnému přirůstání nových vrstev pórů, které by se měly přizpůsobit již narostlým pórům a vytvořit relaxovanější strukturu. Jedná se o podobný princip jako při výrobě monokrystalu křemíku postupným vytahováním. Podobně bychom zde mohli uvést proces nanášení monovrstvy nanočástic na vzorek pomocí techniky *dip coating*. Jedná se o stejný princip postupného uspořádávání díky postupnému skládání částic (Obrázek 2.1).



Obrázek 2.1: *Dip coating* technika pro vytvoření tenkého filmu částic na vzorku (boční pohled).

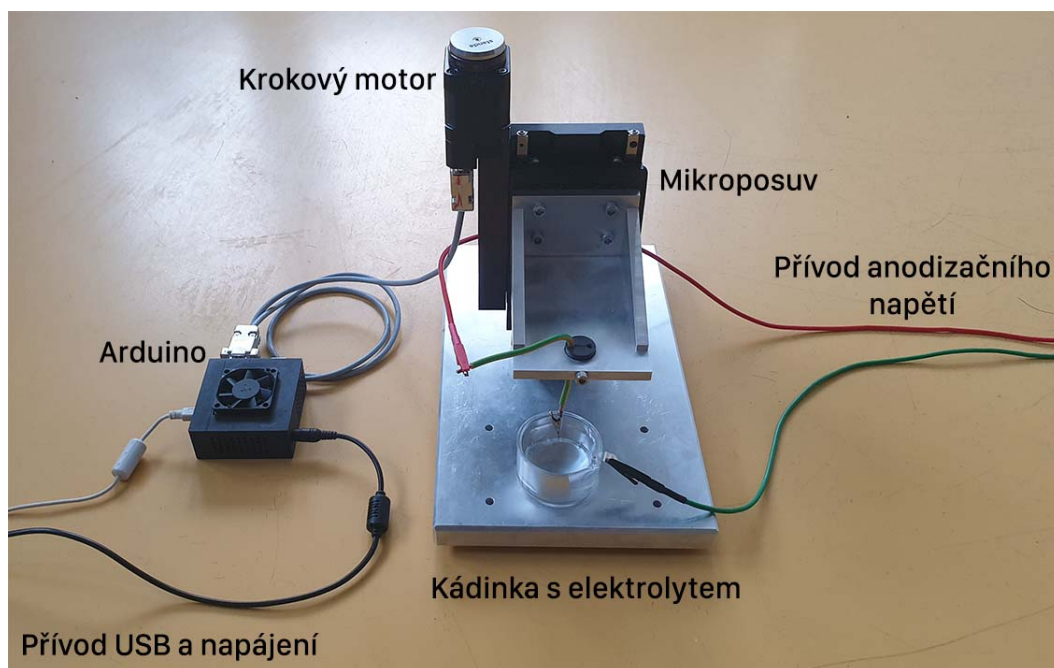
3. Příprava a sestavení aparatury a programování

Součástí této práce je vybudovat aparaturu a program, se kterým budeme moci precizně ovládat proces smáčení vzorku.

3.1 Anodizační aparatura

Pro aparaturu byl použit mikroposuv firmy STANDA, který byl vybrán kvůli jeho schopnosti jemného pohybu. Konkrétně se jedná o model 8MT167-100, který disponuje krokovým motorem a takovým převodem, kdy základní krok posune jezdec o 1 μm . Pro další zmenšení kroku bylo nutné použít *microstepping*, který nám dovoluje velikost základního kroku zmenšit až na osminu základního kroku.[9]

Posuv jsme připevnili na hliníkovou podstavu a vzájemný spoj opatřili gumovými podložkami, abychom minimalizovali vibrace vznikající z krokového motoru. Ty by mohly následně rozvlnit hladinu elektrolytu a znehodnotit výchozí podmínky experimentů. Výslednou aparaturu ukazujeme na Obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Sestavená aparatura s mikroposuvem.

3.2 Ovládací program

Pro zprovoznění aparatury bylo třeba vytvořit dva separátní programy. Nejprve bylo třeba naprogramovat grafické rozhraní, kterým bude uživatel moci ovládat posuv. Druhým bodem bylo naprogramovat mikročip zodpovědný za ovládání krokového motoru mikroposuvu a následně ho propojit s grafickým rozhraním.

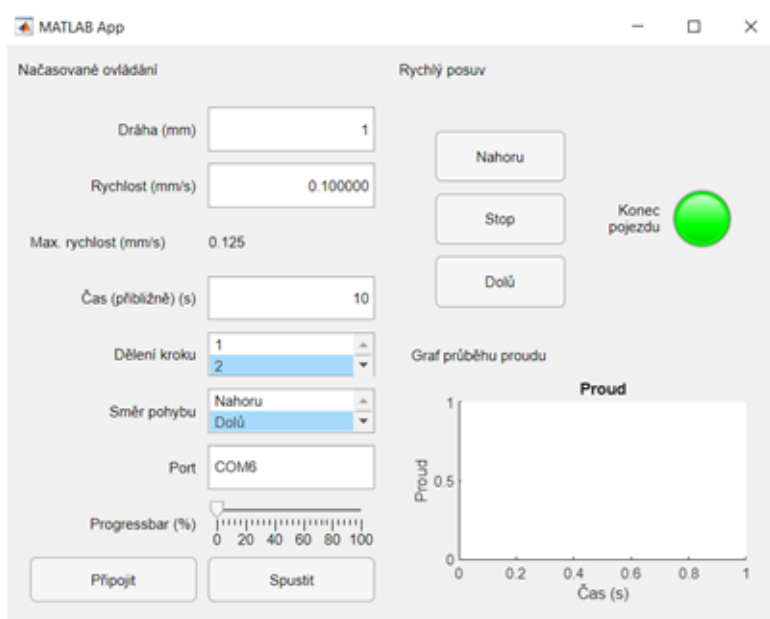
Důvod proč jsme se rozhodli pro dva separátní programy namísto jednoho je, že ovládání krokového motoru je mnohem jednodušeji realizovatelné s pomocí mikrokontroléru, než s počítačem. Další velkou výhodou oddělených programů na grafické prostředí a mikrokontrolér je, že po spuštění programu může být počítač odpojen od mikrokontroléru, který pak i přes to dále pokračuje v úloze (pokud nedojde k přerušení napájení).

3.2.1 Grafické prostředí

K tvorbě grafického prostředí, jsme vybrali program Matlab, jenž disponuje uživatelsky přívětivým balíčkem pro tvorbu právě takovýchto prostředí. Vytvořený program disponuje dvěma hlavními režimy: **režim rychlého posuvu** a **režim řízeného posuvu**.

První režim (režim rychlého posuvu) nám umožní pohybovat mikroposuvem ve zvoleném směru (nahoru, či dolů) s co nejvyšší rychlostí a slouží tedy jen k rychlé manipulaci se vzorkem a nastavení počátečního ponoru vzorku.

Oproti tomu druhý režim (režim řízeného posuvu) nám umožní nastavit parametry, které chceme použít pro samotný proces smáčení. Uživatel může nastavit vzdálenost, o kterou se má vzorek posunout, rychlost posuvu, směr a velikost kroku. Je možné nastavit jeden základní krok, či jeho polovinu (tedy $0,5\ \mu\text{m}$, tuto variantu používáme napříč prací). Poté stačí už jen program spustit a grafické rozhraní předá konfiguraci mikročipu, který zahájí ovládání krokového motoru. Náhled takového prostředí uvádíme na Obrázku 3.2.



Obrázek 3.2: Grafické rozhraní pro ovládání mikroposuvu.

3.2.2 Programování Arduina

Pro ovládání mikroposuvu jsme zvolili mikročip Atmega328P zabudovaný v desce Arduino, neboť je to opět uživatelsky jednoduše použitelný produkt. Jedná se o čip, který je provozován na frekvenci 16 MHz od firmy Microchip. Arduino jsme v tomto případě naprogramovali tak, aby vykonávalo příkazy přicházející z grafického rozhraní ze sériové linky. Je zde pouze jednoduchý *firmware*, který ovládá krokový motor a je doplněn o další funkce, které například zpětně grafickému prostředí sdělují, jaký je vývoj posuvu.

Pouze dodatečně v závěru této části uvádíme, že Arduino ovládá krokový motor pomocí dedikovaného integrovaného obvodu A4988 a celá deska včetně motoru užívá externího napájecího zdroje o napětí 12 V s maximálním odběrem 5 A.

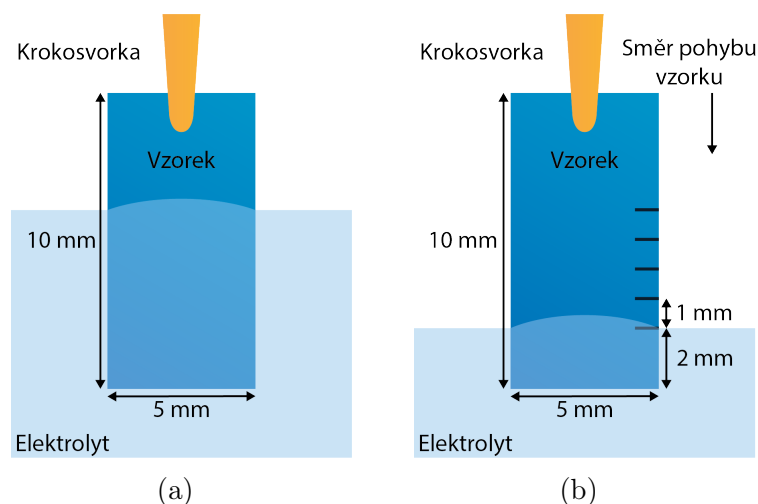
4. Experimentální část

Na úvod této kapitoly uvádíme, že všechny následující snímky vzorků byly pořízeny skenovacím elektronovým mikroskopem model MIRA II firmy Tescan v laboratořích LabSensNano fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií. Snímky vzorků byly pořízeny z nejhlubší vrstvy aluminu. Je možné pozorovat aluminu shora, ale tím bychom nezískali příliš dobrou představu o výsledné uspořádanosti. Proto na každém vzorku aluminu odleptáme a až poté vzorek vyhodnocujeme. Všechny pokusy probíhaly za laboratorní teploty v rozsahu 22 °C až 23 °C, při relativní vlhkosti 50 %.

4.1 Statický versus dynamický experiment

Při statické anodizaci ponoříme celou pracovní plochu vzorku do elektrolytu a po celou dobu anodizace s ní vůči hladině nehýbeme (Obrázek 4.1 (a)).

Naproti tomu při dynamické anodizaci je na počátku vzorek ponořen 2 mm pod hladinu elektrolytu a ve stejný moment je spuštěna anodizace s kontrolovaným posuvem. Názorná ukázka situace je na Obrázku 4.1 (b).



Obrázek 4.1: (a) Schéma statické anodizace. (b) Schéma dynamické anodizace.

Pro lepší porovnávání výsledků a lepší orientaci byl nastaven postup, který se napříč všemi pokusy se smáčením dodržoval. Všechny vzorky sloužící dynamické anodizaci měly několik značek začínající právě 2 mm od spodní hrany vzorku s rozstupem 1 mm pro lepší orientaci při pozorování vzorku a kontrolu vzdálenosti při procesu smáčení.

4.2 Volba materiálu pro anodizaci

Obecně jsme se snažili držet vzorky v podobě obdélníků s rozměry zhruba 5 na 10 mm.

4.2.1 Hliníkový plech

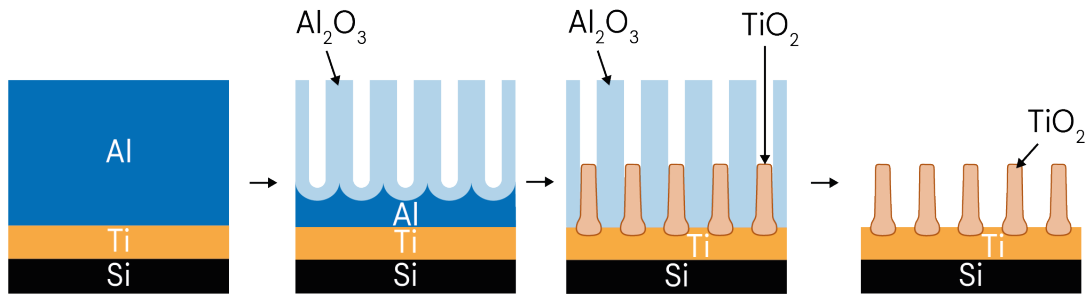
První možností je vzorek čistého hliníku. Je třeba dbát na jeho čistotu (jak jsme již zmínili v dřívějších kapitolách). Proto jsme používali plechy o čistotě 99,999 %. Plechy byly žíhány teplotou 550 °C po dobu 15 hodin ve vakuu. Následně byly mechanicky leštěny brusným papírem a brusnou pastou o velikosti abrazivních částic 3 μm. Nakonec byly v laboratoři elektrochemicky vyleštěny. To probíhalo elektrochemickým procesem, kde jako elektrolyt posloužil roztok kyseliny chloristé a etanolu v objemovém poměru 1 : 4. Vzorek byl připevněn na kladnou elektrodu, přičemž jako záporná elektroda posloužil kus hliníku. Leštění probíhalo při 20 V po dobu přibližně tří minut za teploty 0 °C. Všechny vzorky byly takto připraveny vedoucím práce Ing. Tomášem Lednickým, Ph.D.

Velkou výhodou použití leštěného hliníku jako materiálu pro anodizaci je jeho tloušťka. Jak jsme zmínili, uspořádanost pórů se odvíjí od tloušťky zanodizované vrstvy. Na leštěném hliníku můžeme vytvořit poměrně tlustou vrstvu aluminy, což povede k lepší uspořádanosti. Další výhodou je velice jednoduchá aplikace pro výrobu nanočástic a jejich jednoduchý transport. Ze zanodizovaného hliníku odleptáme vrstvu aluminy a důlky nám poslouží jako šablona pro tvorbu nanočástic, které poté jednoduše transportujeme například na polymer. Velkou nevýhodou hliníkového plechu je dlouhá příprava vzorků, případně horší cenová dostupnost.

4.2.2 Substrátový disk

Druhým použitelným materiálem je substrátový disk, neboli *wafer* s nadeponovanou vrstvou hliníku (případně i s dalšími vrstvami). V experimentech jsme používali wafer s nadeponovanou vrstvou titanu o tloušťce 200 nm a na ní další vrstvou hliníku o tloušťce 800 nm. Wafer má největší výhodu ve své definovanosti. Deponováním vrstvy hliníku dokážeme zajistit velice rovný povrch s dobře definovanými vlastnostmi. Mimo to u waferu odpadá potřeba dodatečné přípravy vzorku, jedná se tedy o pohodlnější řešení.

Při použití waferu s přídatnými vrstvami jsme schopni také produkovat další nano produkty. Jak ilustruje Obrázek 4.2, při užití titanové vrstvy můžeme docílit tyčinek z oxidu titanu. Pokud anodizace zanodizuje všechen hliník a alumina dojde na vrstvu titanu, zanodizuje se lokálně i část titanu a jeho oxid se transportuje do utvořených pórů, jak ukazují poslední dva kroky z Obrázku 4.2.



Obrázek 4.2: Kroky anodizace a leptání vedoucí ke vzniku titanových tyčinek. Převzato a upraveno z [6].

Problém při použití waferu nastává ve velikosti nadeponované vrstvy. Na wafer dostaneme obecně vrstvu hliníku v řádu jednotek mikrometrů a nemáme tedy k dispozici tolik prostoru pro anodizaci a lepší hloubkové uspořádání.

Proto jsme se rozhodli, že při každém pokusu budeme provádět testy jak s waferem, tak s leštěným hliníkem (pokud to bude procesně možné), abychom mohli pozorovat, jestli se různé metody anodizace projeví i jiným výsledkem na odlišných substrátech.

4.3 Výchozí parametry anodizace

Pro určení výchozích parametrů anodizace jako je volba elektrolytu, jeho koncentrace, napětí a podobně jsme vycházeli z literatury zabývající se podobnou problematikou.

Jak bylo v kapitole o uspořádanosti 1.3.1 řečeno, výzkumy poukazují na optimální teploty zhruba pod 20 °C. Na vyšších teplotách se projevila horší uspořádanost lokálně, avšak lepší uspořádanost na větších plochách. Proto se v našich experimentech držíme standardní laboratorní teploty v rozsahu 22 °C až 23 °C, což experiment ulehčí, neboť nevyžaduje žádnou externí teplotní regulaci.

Při volbě elektrolytu hraje roli při rozhodování více faktorů. Podle studie [16] je kyselina šťavelová spolu s například kyselinou fosforečnou ve skupině kyselin, které při anodizaci dosahovaly lepších výsledků uspořádanosti. O našem výběru kyseliny šťavelové rozhodl fakt, že studie poukázala na zhoršené přeuspořádání struktury v hlubších vrstvách aluminy při delších dobách anodizace za použití kyseliny fosforečné. Naproti tomu delší anodizace za použití kyseliny šťavelové nevedly k žádné ztrátě uspořádanosti.

Hlavním faktorem pro volbu kyseliny šťavelové je závislost vzdálenosti pórů na vybraném elektrolytu. Kyselina šťavelová při daných podmínkách poskytla vzdálenost pórů zhruba 100 nm, což je přijatelná velikost pro další aplikaci a využití aluminy.

Co se volby koncentrace týče, zde jsme se rozhodli pro molární koncentraci 0,3 M, neboť pro vyšší koncentrace nastával již dříve zmíněný *burning* efekt.

Prvním faktorem vedoucím k našemu rozhodnutí použít anodizační napětí 40 V byly výsledky práce [15], kde bylo ukázáno, že anodizační napětí v rozsahu 40 V až 50 V dosahovala nejlepšího uspořádání výsledné aluminy. Další faktor, který ovlivnil volbu anodizačního napětí, je užití *mild* anodizace, z čehož plyne, že uijeme napětí menší než 100 V. Důležitým faktorem vedoucím k našemu rozhodnutí byla dobrá použitelnost výsledných struktur díky rozměrům pórů v oblasti zhruba okolo 100 nm. Na této velikosti se podílí nejen zvolený elektrolyt, nýbrž i anodizační napětí. Finálním faktorem ovlivňujícím volbu napětí je průměr póru. Při užití velkého napětí dochází k tomu,

že póry narostou do příliš velkých průměrů. Kvůli tomu pak nezůstává mnoho aluminu mezi dvěma sousedními póry. Následně pak může při vyšších napětích (a hlavně při *hard* anodizaci) dojít k proražení této vrstvy aluminu a struktura se poruší, jelikož se dva sousední póry propojí.[17]

4.4 Statický experiment

Statická část experimentu poskytla referenci sloužící ke srovnání a vyhodnocení výsledků z dynamické části experimentu.

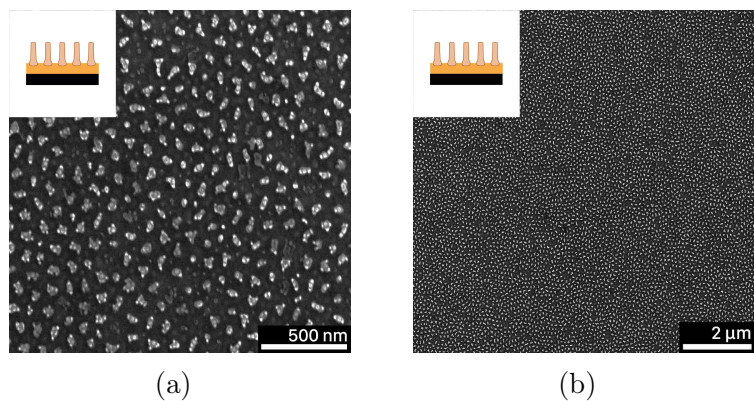
4.4.1 Výsledky statické experimentální části

Anodizací waferu bylo zjištěno, že doba kompletní anodizace hliníkové vrstvy na waferu trvá zhruba 550 sekund (Obrázek 4.4). To lze vyčíst z průběhu proudu, který po zano-dizování veškerého hliníku prudce klesl (Obrázek 4.3). Následně byl anodizován wafer a leštěný hliník po dobu 400 sekund, aby na waferu nedošlo k vytvoření titanových tyčinek (Obrázky 4.5 a 4.6).

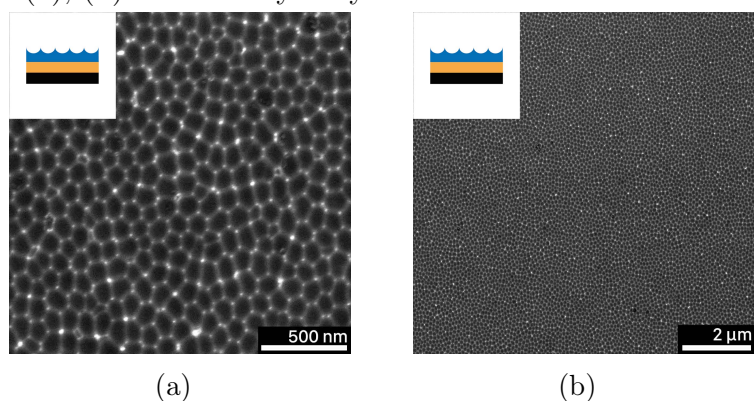


Obrázek 4.3: Průběh anodizačního proudu v čase. Anodizace waferu při 40 V.

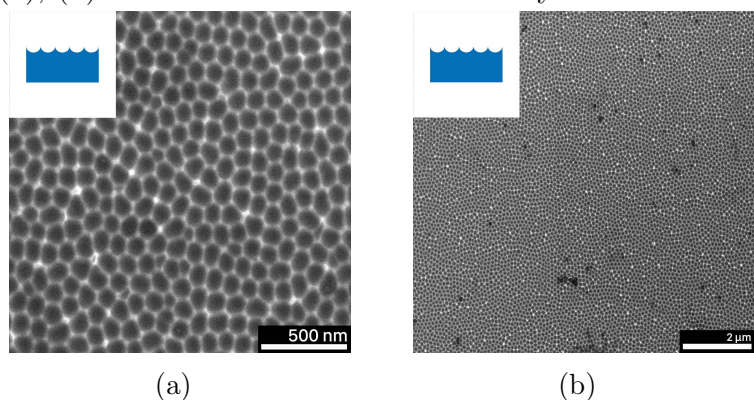
Všechny vzorky byly po anodizaci rozpůleny a jedna z půlek byla leptána v roztoku $0,3\text{ M CrO}_3 + 0,75\text{ M H}_3\text{PO}_4$ po dobu jedné hodiny při teplotě $65\text{ }^\circ\text{C}$ za stálého míchání. Leptáním jsme se zbavili aluminu a zbyl nám čistý hliníkový povrch, nebo povrch ukazující titanové tyčinky.



Obrázek 4.4: (a), (b) Titanové tyčinky na waferu. Anodizováno 1000 s při 40 V.



Obrázek 4.5: (a), (b) Vrstva hliníku na waferu s důlky. Anodizováno 400 s při 40 V.



Obrázek 4.6: (a), (b) Výsledek anodizace a leptání leštěného hliníku s důlky. Anodizováno 400 s při 40 V.

Tato sada experimentů a obrázků byla pořízena primárně za účelem reference, abychom měli k čemu porovnávat výsledky následující dynamické části experimentu. Při porovnání uspořádanosti vzorků z waferu a leštěného hliníku vidíme, že je velice podobná. Tyčinky mají téměř identické rozložení jako důlky. Horší je ovšem tvar buněk pórů. Je vidět, že mnoho buněk má deformovaný tvar, který často zdegeneroval i do jiné, než šestiúhelníkové podoby. Celková uspořádanost obou vzorků také není ideální.

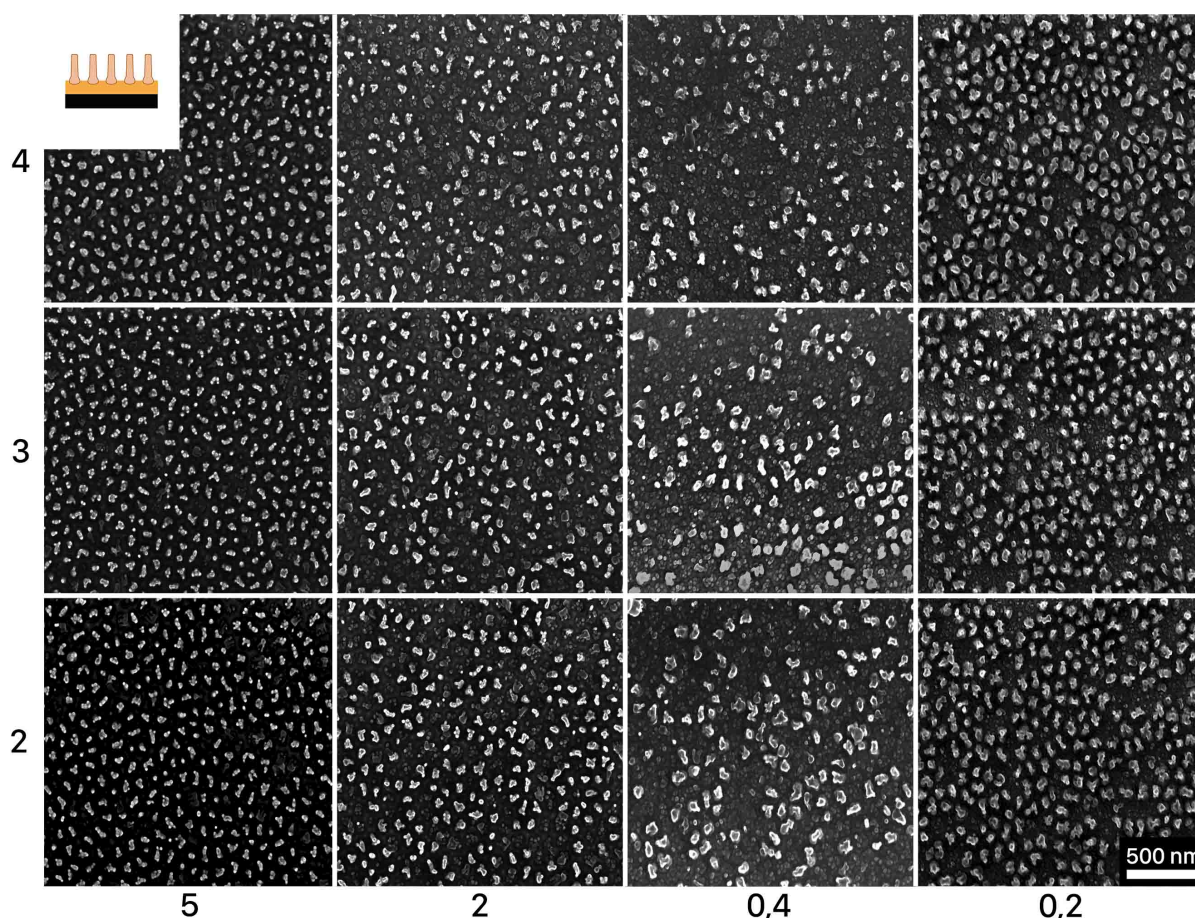
4.5 Dynamický experiment

U dynamické anodizace jsme se drželi postupu, kdy byl vzorek za celý průběh anodizace posunut celkem o 2 mm.

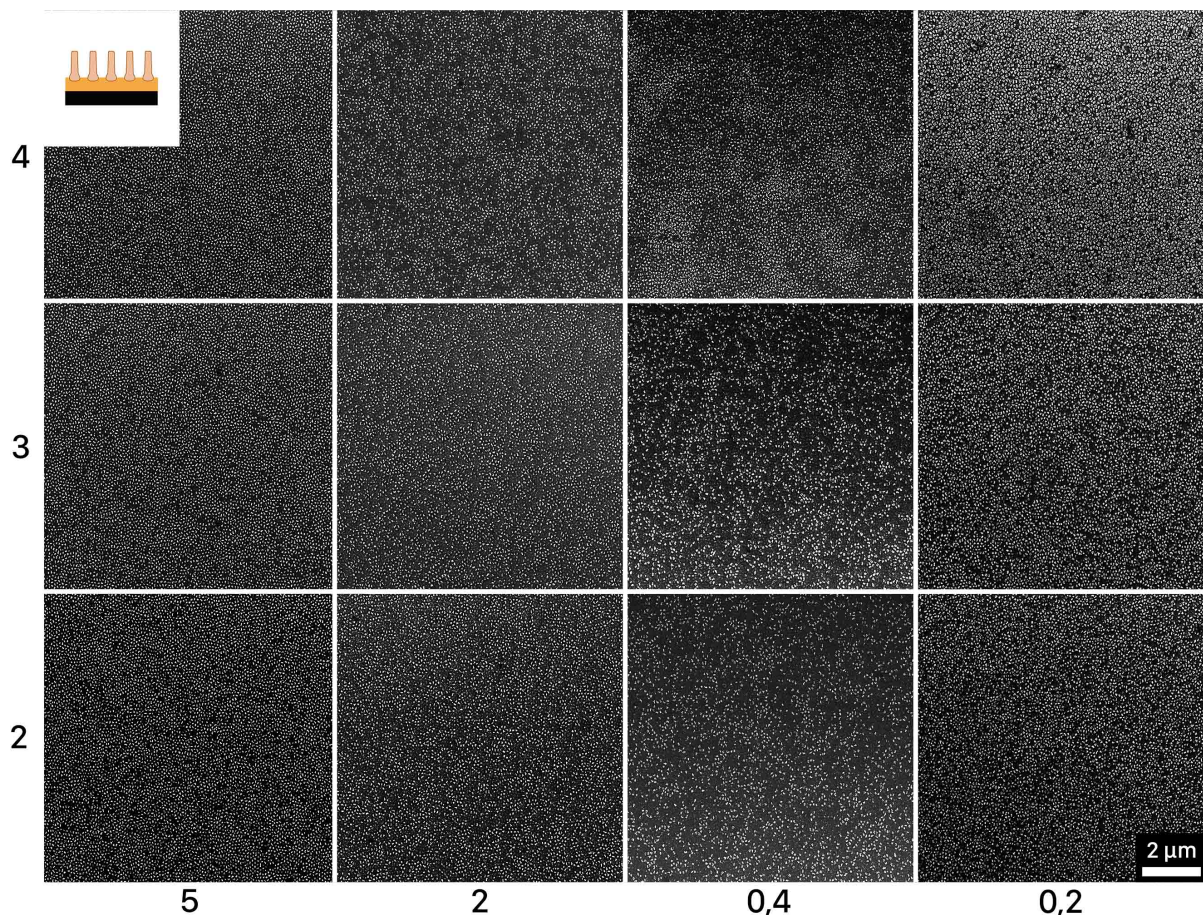
V bodě kontaktu hladiny se vzorkem vzniká meniskus, který je navíc posílen při přiložení anodizačního napětí. V jeho oblasti jsou fyzikální podmínky značně odlišné a může docházet k nespécifikovaným jevům. Na vzorku jsme proto zavedli více značících bodů, abychom dostali informaci o tom, jak vypadá vzorek v oblastech menisku, kde neprobíhal proces smáčení. Dále se věnujeme dynamické anodizaci bez ohledu na problém menisku. Problému menisku se poté separátně věnujeme v kapitole 4.6.

4.5.1 Výsledky dynamické části experimentu

Vyzkoušeli jsme několik různých časů smáčení a to sice 400 s, 1000 s, 5000 s a 10000 s (to postupně odpovídá rychlosti smáčení $5 \mu\text{m s}^{-1}$, $2 \mu\text{m s}^{-1}$, $0,4 \mu\text{m s}^{-1}$, $0,2 \mu\text{m s}^{-1}$). Po uplynutí smáčecího procesu byly vzorky ještě anodizovány po dobu 550 sekund, abychom je zanodizovali kompletně. Výsledky prezentujeme v Obrázcích 4.7 a 4.8.



Obrázek 4.7: Porovnání vzorků waferů s různou rychlostí smáčení. Vodorovná osa: rychlost smáčení ($\mu\text{m s}^{-1}$), svislá osa: výška pořízení snímku od spodní hrany vzorku (mm). Anodizováno při 40 V.

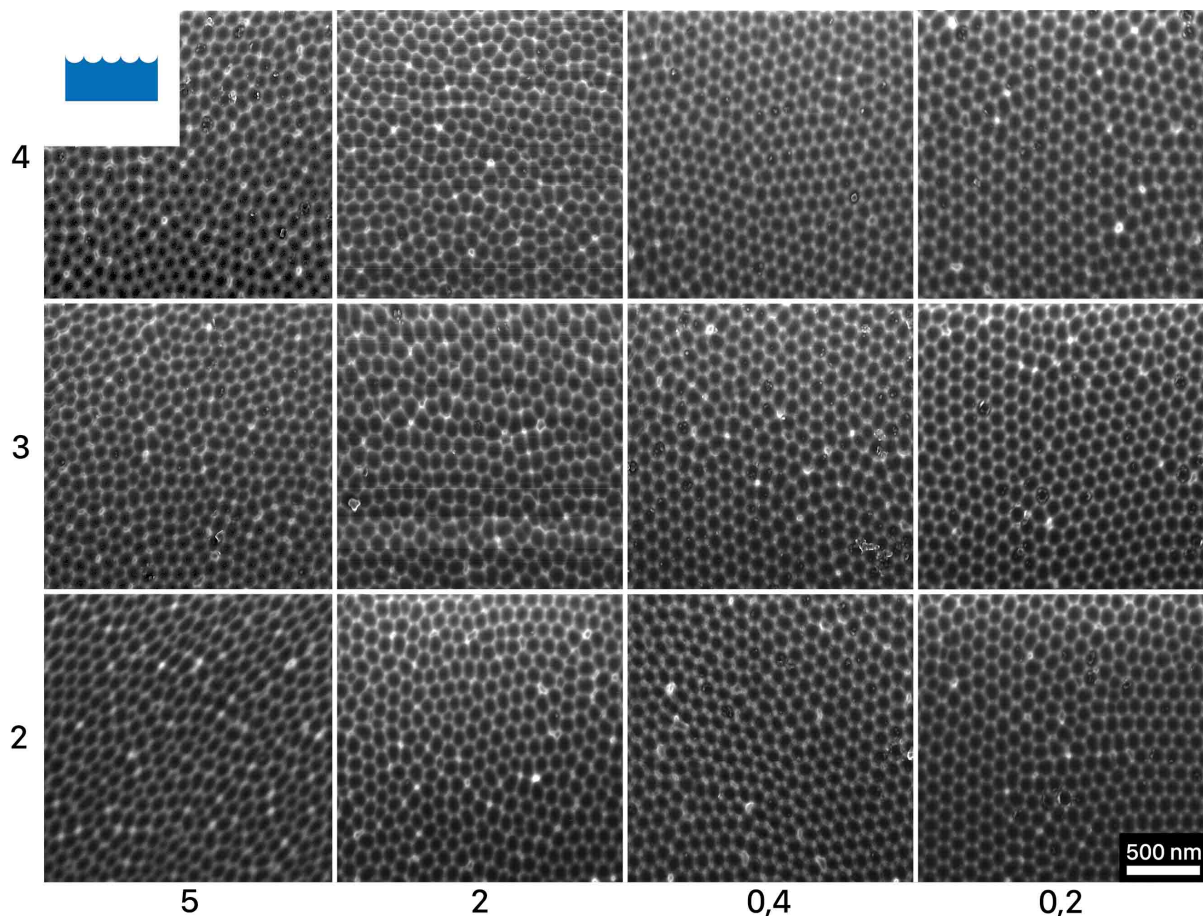


Obrázek 4.8: Porovnání vzorků waferů s různou rychlostí smáčení. Vodorovná osa: rychlost smáčení ($\mu\text{m s}^{-1}$), svislá osa: výška pořízení snímku od spodní hrany vzorku (mm). Anodizováno při 40 V.

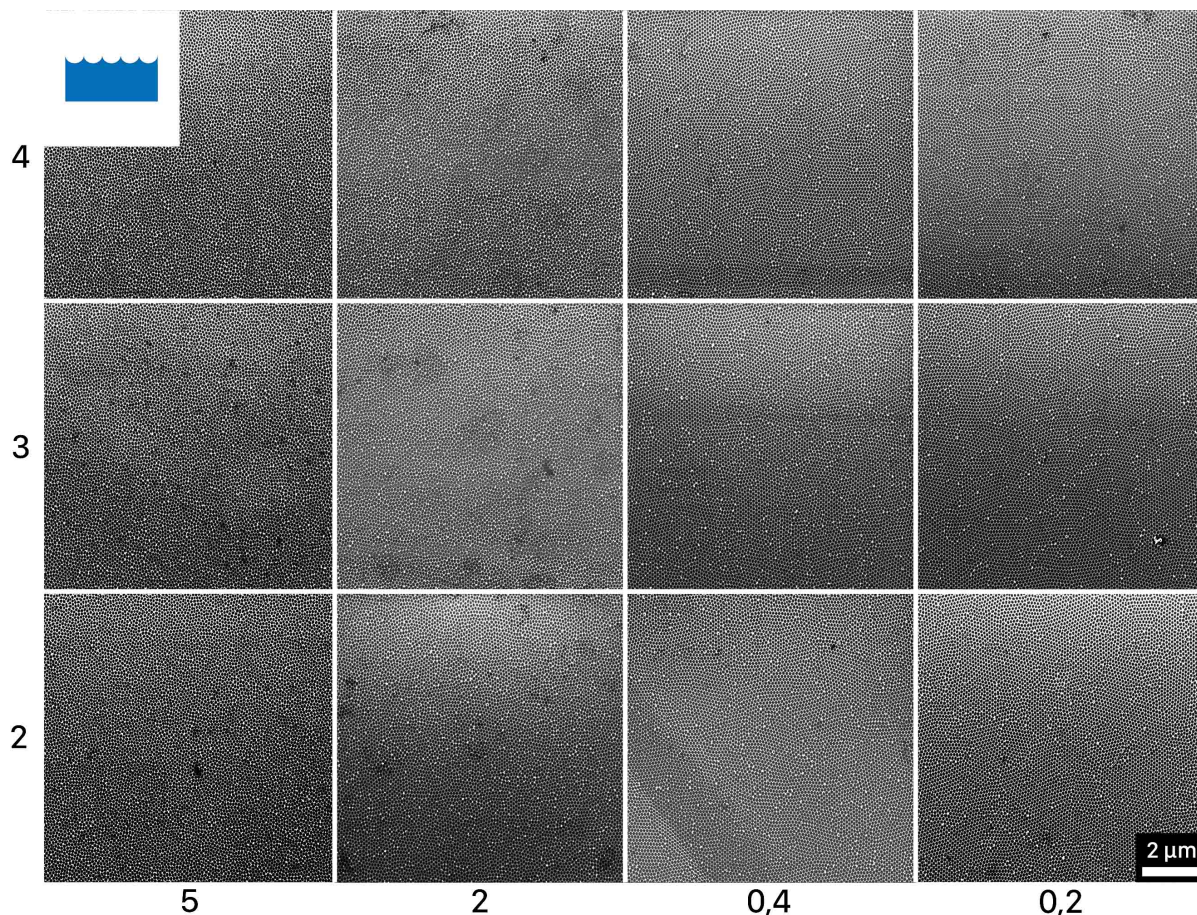
V této části experimentu jsme zaznamenali ubývající počet titanových tyčinek v závislosti na rostoucí době anodizace. Tento objev byl zpozorován až po realizaci pokusů, což bohužel znesnadnilo vyhodnocování uspořádanosti vzorků. K odpadávaní tyčinek při delších anodizačních dobách dochází pravděpodobně kvůli jejich dlouhé expozici elektrolytu a jejich malým rozměrům. Vzhledem k velmi malým rozměrům tyčinek není těžké je po dlouhé době odleptat i slabým elektrolytem. Obecně ale můžeme z Obrázků 4.7 a 4.8 říci, že s klesající rychlostí smáčení se uspořádanost zlepšuje. V porovnání se statickou částí zde ovšem při pohledu na snímky z Obrázku 4.7 nedošlo k viditelně lepšímu uspořádání.

Pokud se ale podíváme na širší záběr z Obrázku 4.8, lze už oproti statické části pozorovat mírné zlepšení. To především na posledním vzorku, který byl smáčen rychlostí $0,2 \mu\text{m s}^{-1}$.

Identické pokusy proběhly se vzorky z leštěného hliníku s výsledky na Obrázcích 4.9 a 4.10.

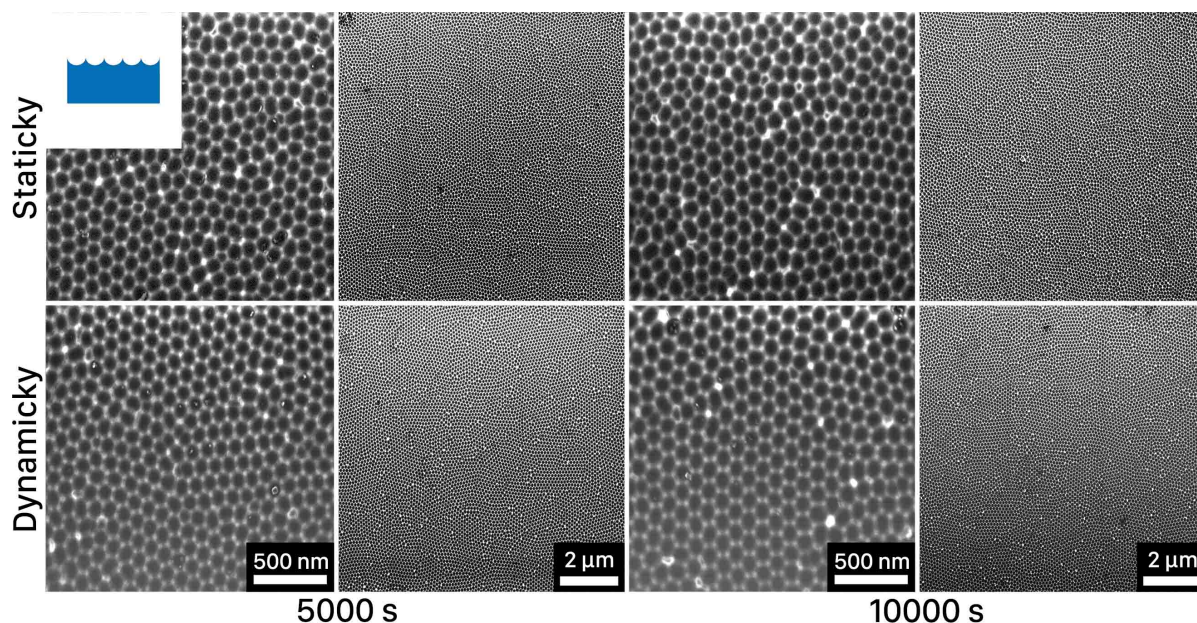


Obrázek 4.9: Porovnání hliníkových vzorků s různou rychlostí smáčení. Vodorovná osa: rychlost smáčení ($\mu\text{m s}^{-1}$), svislá osa: výška pořízení snímku od spodní hrany vzorku (mm). Anodizováno při 40 V.



Obrázek 4.10: Porovnání hliníkových vzorků s různou rychlostí smáčení. Vodorovná osa: rychlost smáčení ($\mu\text{m s}^{-1}$), svislá osa: výška pořízení snímku od spodní hrany vzorku (mm). Anodizováno při 40 V.

U vzorků z hliníku dle Obrázků 4.9 a 4.10 můžeme pro vzorky s menší rychlostí smáčení vidět výrazné zlepšení hned ve dvou ohledech. Prvním zlepšením je tvar samotné šestiúhelníkovité mřížky. Šestiúhelníky jsou mnohem pravidelnější a netrpí tak velkou deformací jako při statické anodizaci. Druhým zlepšením je samotná uspořádanost. Na snímcích s větším zorným polem si lze všimnout oblastí vyznačujících se lokálně téměř perfektním uspořádáním. Velkou roli zde ale hraje i to, že s nižšími rychlostmi smáčení byly vzorky déle anodizovány. Pro porovnání byly tedy vyhotoveny navíc vzorky statickou metodou s anodizačními časy 5000 s a 10000 s. Při jejich srovnání s dynamicky vytvořenými vzorky na Obrázku 4.11 vidíme, že staticky vytvořené vzorky o delších anodizačních časech dosahují též lepší uspořádanosti. Dynamická anodizace i přes to poskytla lepší výsledky, než statická. Primárně na detailnějších obrázcích si lze všimnout, že dynamická anodizace disponuje menším počtem defektů a dosahuje jednotné uspořádanosti na větší vzdálenosti.



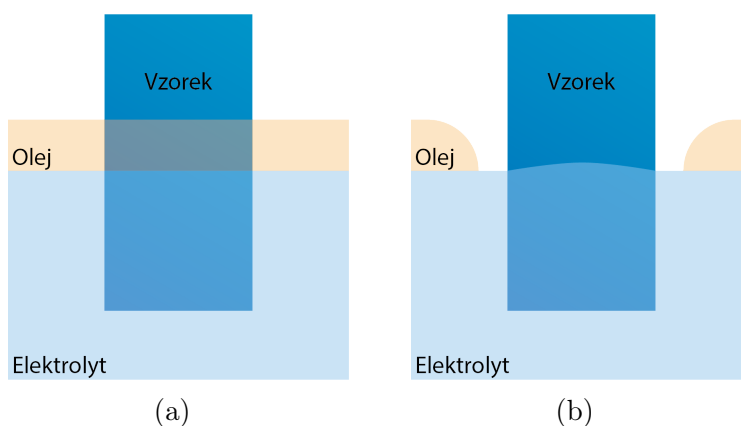
Obrázek 4.11: Výsledné porovnání statické a dynamické anodizace (z výšky 4 mm od spodní hrany vzorku) pro anodizační časy 5000 s a 10000 s. Horní řádek odpovídá statické anodizaci, spodní dynamické. Anodizováno při 40 V.

4.6 Snaha minimalizace menisku

Póry, které se utvářejí v oblasti menisku, by mohly dosahovat horší uspořádanosti kvůli rozhraní a celkově odlišným podmínkám anodizace. Proto se v této kapitole zaměříme na postupy vedoucí k redukci menisku a definovanějšímu přechodnému prostředí.

4.6.1 Nemísitelná mezivrstva

Jako první se nabízí mezivrstva nemísitelná s elektrolytem, jak naznačuje Obrázek 4.12 (a).



Obrázek 4.12: (a) Přídavná vrstva oleje. (b) Separace oleje od vzorku při anodizaci.

Zde byly vyzkoušeny dva oleje: silikonový a minerální, ovšem ani jeden neuspěl. Hlavním problémem bylo, že při zapojení napětí na vzorek a elektrodu se olej oddělil od vzorku (viz Obrázek 4.12 (b)). Na tom se pravděpodobně podílí elektrostatické

smáčení vody, které vede k většímu menisku a odpuzení oleje, neboť voda olej přirozeně odpuzuje. Dalším rizikem při užití oleje byla nejistota, zda-li se olej nepřichytává na vzorek i po opuštění olejové vrstvy a nenarušuje následně anodizační proces. Proto jsme tuto metodu opustili.

4.6.2 Příměsi v elektrolytu

I přes to, že jsme na začátku práce zmínili fakt, že přídatné směsi v elektrolytu mohou mít velké (i neblahé) dopady na uspořádanost aluminy, pokusili jsme se zde o redukci menisku právě jejich aplikací. Motivace k jejich užití tkví v jejich nižším povrchovém napětí oproti vodě. Jednou z takových látek je například hexan.[13] Hexan ovšem nebyl v laboratoři k dispozici a navíc se jedná o jedovatou karcinogenní látku. Proto jsme se rozhodli namísto toho připravit elektrolyt 0,3M kyseliny šťavelové se základem etanolu místo vody, jelikož etanol má velice nízké povrchové napětí.

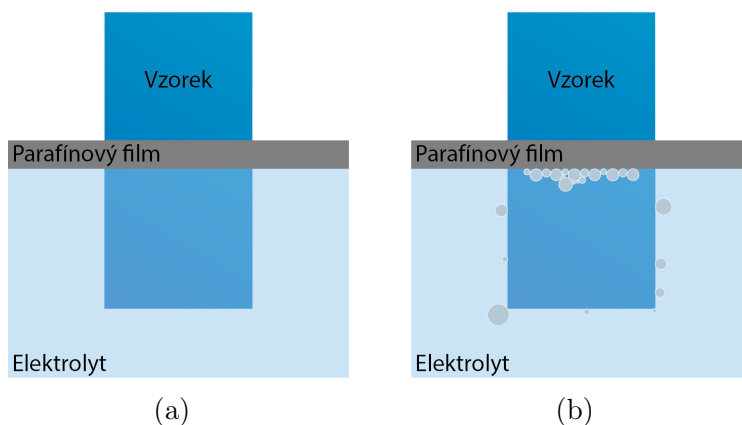
Jelikož tyto přídatné látky s nižším povrchovým napětím bývají často těkavé, pojí se s tímto postupem i značná nevýhoda. Konkrétně postupný odpar elektrolytu, který jde přímo proti procesu smáčení a opět přináší další neznámou do celého procesu. V tak malém objemu a za daných teplot, které používáme při anodizaci, můžeme naštěstí odpar zanedbat. Teoretická výhoda snížení menisku značně převáží nad nevýhodou odparu elektrolytu.

Při tomto experimentu byl meniskus značně redukován a přiložení anodizačního napětí nemělo na jeho velikost téměř žádný pozorovatelný vliv. Po porovnání vzorků z elektrolytu s etanolovým a vodovým základem se bohužel ukázalo, že anodizace v etanolovém elektrolytu vůbec neproběhla. Již od začátku vzorkem netekl téměř žádný proud a na snímcích vzorku nebyly žádné stopy po anodizaci. Proto byla tato metoda také pozastavena.

4.6.3 Vytvoření externího rozhraní

Při posledním pokusu o redukci menisku šlo o fyzickou separaci rozhraní elektrolytu od vzduchu. Toho jsme se pokusili docílit dvěma různými způsoby.

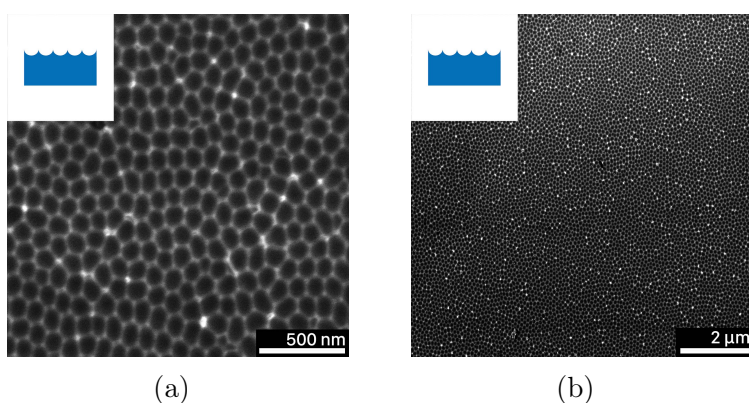
První způsob zahrnuje naplnění kádinky elektrolytem až po vrch. Následně jsme použili parafínový film, ve kterém jsme vyřízli malý otvor tak, aby jím vzorek prošel. Tento film jsme poté přetáhli přes vršek kádinky a vytvořili tak oddělení rozhraní elektrolyt/vzduch, jak znázorňuje Obrázek 4.13 (a).



Obrázek 4.13: (a) Separace dělicí vrstvou parafínového filmu. (b) Separace dělicí vrstvou parafínového filmu s bublinkami.

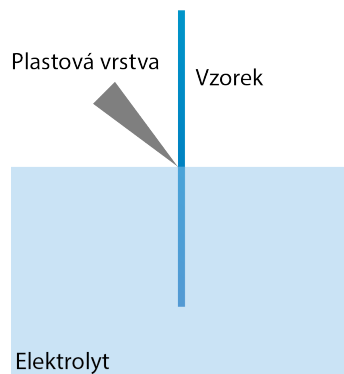
Problém u tohoto postupu ale spočívá ve vedlejších produktech anodizace. Při anodizaci se z kyseliny odštěpuje kyslík, jenž na vzorku vytváří bublinky, které postupně rostou a následně vzorek opouští. To ale bohužel vede k jejich zachycení pod parafínovým filmem, kde pak opět dochází k nedefinovanému rozhraní (viz Obrázek 4.13 (b)).

Vzorky připravené tímto způsobem po prozkoumání nedosahovaly lepších výsledků, než vzorky připravené ekvivalentním způsobem smáčení bez parafínového filmu. Vzorek o době smáčení 5000 s s parafínovým filmem vidíme na Obrázku 4.14.



Obrázek 4.14: (a), (b) Vzorky leštěného hliníku připravené s pomocí bariéry parafínového filmu. Smáčeny po dobu 5000 s při 40 V.

Druhým způsobem bylo přiložení tenké ohebné plastové vrstvy, jak naznačuje Obrázek 4.15 (boční pohled). Tento přístup měl eliminovat nevýhody předchozího postupu a měl být obecně jednodušeji použitelný.



Obrázek 4.15: Separace ohebnou plastovou vrstvou (boční pohled).

Ani tento postup jsme nevyhodnotili jako vyhovující, jelikož při přiložení anodizačního napětí pronikl elektrolyt mezi plastovou vrstvou a vzorkem i přes silný tlak vrstvy na vzorek.

Žádný z postupů minimalizace menisku jsme tedy nevyhodnotili jako úspěšný.

Závěr

V této práci se věnujeme výrobě aluminu novými postupy, které by měly vést k lepší uspořádanosti její struktury. Alumina s vyšším stupněm uspořádanosti pak umožňuje výrobu přesných šablon. Takové šablony jsou žádány především při další výrobě nano-produktů a při dalších výzkumech, kde uspořádanost hraje velkou roli. Hlavní výhodou našich postupů je výrobní nenáročnost spolu s využitím základních laboratorních potřeb.

Teoretická část práce sloužila primárně k obeznámení se s problematikou a také k určení výchozích parametrů pro následné pokusy. V práci pak přecházíme k úkolu navrhnout a sestavit anodizační aparaturu spolu s naprogramováním mikroposuvu a dalších potřebných částí. Nakonec v experimentální části porovnáváme vlivy různých nastavení anodizačních parametrů.

Hlavní cíle práce byly úspěšně splněny s přijatelnými výsledky. Z porovnání snímků vzorků s různými parametry anodizace jsme zjistili, že nejlépe obstál vzorek z leštěného hliníku, který byl smáčen rychlostí $0,2 \mu\text{m s}^{-1}$. Došlo u něj ke zlepšení struktury samotných buněk pórů a také především k uspořádanosti napříč oblastmi s rozměry okolo $2 \mu\text{m}$. Při porovnání dynamických vzorků s jejich staticky vyrobenými ekvivalenty jsme zjistili, že vzorky vyrobené dynamickou anodizací dosahují lepší uspořádanosti.

Důležitou otázkou je, zda-li by nižší rychlosti smáčení vedly k lépe uspořádaným strukturám. Zde je potřeba dodat, že nyní využíváme posun krokovým motorem s krokem o velikosti $0,5 \mu\text{m}$, což je v poměru k rychlosti smáčení obrovský krok. Určitě by bylo tedy vhodné velikost kroku zmenšit. V části 3.1 jsme uvedli, že posuv umožňuje snížit velikost kroku až na 125 nm . Je ovšem otázkou, jak moc lze tomuto parametru věřit, neboť dosažení takto jemných hodnot pomocí klasických mechanických součástí je celkem nevšední. Myslím si proto, že by zde bylo lepší uplatnit piezokrystalický posuv, který se běžně využívá v mikroskopech pro právě takto jemné posuvy.

Pro budoucí vývoj je zde mnoho věcí k prozkoumání. Primárně se jedná o oblast minimalizace menisku, ve které jsme příliš neuspěli. Nabízí se zde možnost dále rozvíjet dělicí parafínovou vrstvu, kde je několik možností, jak se bublinek zbavit. Nejjednodušší možností by byla sada malých otvorů v parafínovém filmu, která by bublinkám umožnila uniknout. Předmětem dalšího výzkumu zůstává, jaký rozměr otvorů a jejich vzdálenost od vzorku zvolit, aby nedošlo ke vzniku menisku.

Další řešení je možnost kombinace několika uvedených postupů. Jako optimum se jeví kombinace minimalizace povrchového napětí elektrolytu spolu s vrstvou oddělující rozhraní elektrolyt/vzduch. V této části by bylo vhodné zjistit optimální poměr látky snižující povrchové napětí (v našem případě etanol) a vody, z nichž by byl připraven elektrolyt. S velkou pravděpodobností existuje i mnoho jiných látek než etanol, které by vedly k lepší redukci povrchového napětí (a tím i menisku).

Úspěšnou technikou by také mohla být časová modulace anodizačního napětí synchronizovaná s pohybem mikroposuvu. Doposud jsme pracovali s časově konstantním

napětím, ale pokud bychom napětí modulovali a pouštěli například pouze napěťové pulzy časově synchronizované s každým krokem mikroposuvu, mohli bychom potenciálně dosáhnout jiných výsledků. Zajímavou možností by také mohlo být pouštění krátkých vysokonapěťových pulzů, kde by se jednalo o kombinaci *mild* a *hard* anodizace.

Kombinace čtyř výše zmíněných faktorů, to jest **rychlost smáčení, technika minimalizace menisku, složení směsi elektrolytu a modulace spolu se synchronizací anodizačního napětí**, nám dává velký prostor pro další výzkum s cílem získat co nejuspořádanější struktury.

Literatura

- [1] EFTEKHARI, A. *Nanostructured materials in electrochemistry*. Wiley-VCH, 2008. 463 s. ISBN 9783527318766.
- [2] HOAR, T. P. a YAHALOM, J. Electrochemical Study on the Passive State of Nickel. *Dissertation, Hokkaido Univ.* Academic Press Inc. 1959, sv. 23, s. 244.
- [3] KASHI, M. A. a RAMAZANI, A. The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Červenec 2005, sv. 38, s. 2396–2399. DOI: 10.1088/0022-3727/38/14/015. ISSN 00223727.
- [4] KUSTANDI, T. S., LOH, W. W., GAO, H. a LOW, H. Y. Wafer-scale near-perfect ordered porous alumina on substrates by step and flash imprint lithography. *ACS Nano*. Květen 2010, sv. 4, s. 2561–2568. DOI: 10.1021/nn1001744. ISSN 19360851.
- [5] LEDNICKÝ, T. *Příprava a charakterizace šablon pro výrobu nanovláken*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Dostupné z: <<https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/51268>>.
- [6] LEDNICKÝ, T. *Utilization of porous anodic alumina for fabrication of nanostructured layers and their photoelectrochemical and optical applications*. Brno, 2021. Bakalářská práce. Ceitec, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Dostupné z: <<https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/135699>>.
- [7] LEE, W., JI, R., GÖSELE, U. a NIELSCH, K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Materials*. Nature Publishing Group. Zář 2006, sv. 5, s. 741–747. DOI: 10.1038/nmat1717. ISSN 14764660.
- [8] LEE, W. a PARK, S. J. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical Reviews*. American Chemical Society. Srpen 2014, sv. 114, s. 7487–7556. DOI: 10.1021/cr500002z. ISSN 15206890.
- [9] MULTIMEDIA LLC. *8MT167-100 - Motorized Translation Stage*. 2021. Dostupné z: <https://www.standa.lt/products/catalog/motorised_positioners?item=64&prod=motorized_translation_stage>.
- [10] NG, C. K. a NGAN, A. H. Precise control of nanohoneycomb ordering over anodic aluminum oxide of square centimeter areas. *Chemistry of Materials*. Prosinec 2011, sv. 23, s. 5264–5268. DOI: 10.1021/cm202461z. ISSN 08974756.

- [11] NIELSCH, K., CHOI, J., SCHWIRN, K., WEHRSPORN, R. B. a GÖSELE, U. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule. *Nano Letters*. American Chemical Society. 2002, sv. 2, s. 677–680. DOI: 10.1021/nl025537k. ISSN 15306984.
- [12] NOREK, M., STĘPNIOWSKI, W. J. a SIEMIASZKO, D. Effect of ethylene glycol on morphology of anodic alumina prepared in hard anodization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Elsevier B.V. Únor 2016, sv. 762, s. 20–28. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.12.026. ISSN 15726657.
- [13] POPLAUSKS, R., JEVDOKIMOV, D., MALINOVSKIS, U., ERTS, D. a PRIKULIS, J. Variable Thickness Porous Anodic Alumina/Metal Film Bilayers for Optimization of Plasmonic Scattering by Nanoholes on Mirror. *ACS Omega*. American Chemical Society. Květen 2018, sv. 3, s. 5783–5788. DOI: 10.1021/acsomega.8b00420. ISSN 24701343.
- [14] RUIZ CLAVIJO, A., CABALLERO CALERO, O. a MARTÍN GONZÁLEZ, M. Revisiting anodic alumina templates: from fabrication to applications. 2021, sv. 13, s. 2227. DOI: 10.1039/d0nr07582e.
- [15] STPNIOWSKI, W. J., NOWAK STPNIOWSKA, A., MICHALSKA DOMAŃSKA, M., NOREK, M., CZUJKO, T. et al. Fabrication and geometric characterization of highly-ordered hexagonally arranged arrays of nanoporous anodic alumina. *Polish Journal of Chemical Technology*. Szczecin University of Technology. 2014, sv. 16, s. 63–69. DOI: 10.2478/pjct-2014-0011. ISSN 18994741.
- [16] ZARASKA, L., BRUDZISZ, A., WIERZBICKA, E. a SULKA, G. D. The effect of electrolyte change on the morphology and degree of nanopore order of porous alumina formed by two-step anodization. *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd. Duben 2016, sv. 198, s. 259–267. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.050. ISSN 00134686.
- [17] ZHAO, N.-Q., XIAO XUE, A. E., AE, J., SHI, C.-S., LI, J.-J. et al. Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure. 2007. DOI: 10.1007/s10853-006-0410-3.