



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

ELEKTROCHEMICKÉ METODY PŘÍPRAVY KOVOKERAMICKÝCH OXIDAČNĚ ODOLNÝCH VRSTEV

OXIDATION BARRIERS PREPARED BY ELECTROCHEMICAL PROCEDURES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Eva Jindrová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Bc. Eva Jindrová**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

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 diplomové práce:

Elektrochemické metody přípravy kovokeramických oxidačně odolných vrstev

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Elektrochemické postupy představují jednu z možných variant přípravy oxidačně odolných vrstev pro ochranu kovových materiálů pro vysoké teploty. Práce je zaměřena na přípravu oxidických a kovových vrstev pro experimentální ověření zvýšení oxidační odolnosti vysokoteplotních materiálů.

Cíle diplomové práce:

Orientace v oboru ochrany materiálů ve vysokoteplotním prostředí; orientace v oblasti elektrochemie reaktivních kovů. Experimentální příprava kovokeramických vrstev. Charakterizace vrstev v závislosti na zvolených parametrech anodizace a depozice kovu.

Seznam literatury:

- Bose, S.: High Temperature Coatings. B-H Elsevier, 2007
- Coatings for High-temperature Structural Materials: Trends and Opportunities, NRC, 1996
- Shreir, L. L., Jarman, R. A., Burstein, G. T.: Corrosion. Butterworth-Heinemann, 2000
- Roberge, P. R.: Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill 2000
- Eftekhari, A.: Nanostructured Materials in Electrochemistry. John Wiley & Sons, 2008

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Na vzorcích z čistého hliníku (99,99+ %, VÚK čisté kovy, s. r. o.) a na vzorcích čistého titanu (99,95 %, Goodfellow) s vrstvou naprášeného hliníku (99,99 %, VÚK čisté kovy, s. r. o.) byl proveden technologický postup s cílem připravit oxidačně a tepelně odolnou kovokeramickou vrstvu.

Na vzorcích byla prostřednictvím anodizace v kyselině šťavelové připravena oxidická vrstva s jemnými, hexagonálně uspořádanými póry o průměru 30 nm. Během dalšího zpracování vzorků byla struktura uzpůsobena pro elektrochemickou depozici mědi do pórů.

Cílem elektrodepozice bylo vytvoření měděných nanodrátů nanosených do pórů oxidické vrstvy. Proces probíhal v roztoku síranu měďnatého a kyseliny sírové ve vodě. Řídícím parametrem depozice bylo napětí, jež mělo výrazně asymetrický průběh periody, kterou bylo nutné pro úspěšné vytvoření drátů optimalizovat. Výsledkem celého procesu byla struktura s oxidickou maticí, jejíž póry byly z velké části zaplněny mědí.

Klíčová slova: AAO, anodizovaný oxid hlinitý, anodizace, elektrodepozice, nanodráty

Abstract

A process with aim to prepare an oxidically and thermal resistant layer was performed on the samples from clear aluminium (99,99+ %, VÚK čisté kovy, s. r. o.) and on the samples from clear titanium (99,95 % Goodfellow) with a layer from sputtered aluminium (99,99 %, VÚK čisté kovy, s. r. o.),

An oxidic layer was prepared on the samples by anodization in the oxalic acid. The layer had fine, hexagonally organized pores with the diameter of 30 nm. During the following processing was the structure prepared for the electrochemical deposition of copper to the pores.

The aim of the electrodeposition was preparation of copper nanowires deposited into the pores of the oxidic layer. The process was performed in the solution of copper sulfate and sulfuric acid in water. The controlling parameter of the deposition was voltage which had a very asymmetric period. The period had to be optimized for a successful preparation of the wires. The result of the whole process was structure with oxidic matrix whose most of the pores were filled with copper.

Key words: AAO, anodized alumina, anodization, electrodeposition, nanowires

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

JINDROVÁ, E. *Elektrochemické metody přípravy kovokeramických oxidačně odolných vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 56 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Elektrochemické metody přípravy kovokeramických oxidačně odolných vrstev vypracovala samostatně s využitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny a řádně citovány v seznamu použité literatury této práce.

Datum: 26.5.2016

.....
Eva Jindrová

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat všem, kteří mi pomohli s tvorbou mé diplomové práce a byli mi při ní velkou oporou. Velký dík patří zejména doc. Ing. Vítu Janovi, Ph.D. za jeho vedení, cenné rady, i morální podporu. Děkuji také Mgr. Vojtěchu Procházkovi za neocenitelnou pomoc při sestavování experimentální aparatury a Mgr. Janu Čuperovi za dokumentaci mých vzorků a pomoc při jejich vyhodnocování.

Chtěla bych také poděkovat svému příteli, který mě po celou dobu tvorby práce podporoval a bez něhož by psaní bylo mnohem těžší. Největší dík ovšem patří mé rodině, především rodičům, díky nimž jsem mohla studovat a kteří ve mně po celou dobu studia vkládali velkou důvěru.

OBSAH

1	Cíle práce.....	3
2	Úvod.....	4
3	Teoretická část.....	5
3.1	Možnosti ochrany kovových materiálů proti oxidaci	5
3.2	Elektrolýza.....	6
3.3	Anodizace	6
3.3.1	Mechanismus tvorby pórů	9
3.4	Různé kovy vhodné k anodizaci	10
3.5	Anodizace hliníku.....	13
3.5.1	Příprava materiálu před anodizací.....	14
3.5.2	Anodizace v kyselině sírové.....	15
3.5.3	Anodizace v kyselině šťavelové.....	16
3.5.4	Anodizace v kyselině fosforečné.....	16
3.5.5	Závislost rozměrových charakteristik pórů na teplotě a napětí.....	16
3.6	Mechanické vlastnosti anodizovaného hliníku.....	18
3.7	Úprava AAO před elektrodepozicí	21
3.7.1	Ponechání oxidické vrstvy na substrátu	21
3.7.2	Oddělení AAO od substrátu	24
3.7.3	Rozšiřování pórů	25
3.8	Elektrodepozice	26
3.8.1	Elektrodepozice kovu stejnosměrným proudem	26
3.8.2	Elektrodepozice kovu pulzním proudem.....	26
3.9	Praktická aplikace kovokeramických vrstev	28
4	Experimentální část.....	29
4.1	Použitý materiál	29
4.2	Úprava materiálu před anodizací	29
4.3	Anodizace	29
4.3.1	Anodizační aparatura.....	29
4.3.2	Anodizace hliníkové folie	31
4.3.3	Anodizace hliníku na titanovém substrátu	33
4.4	Úprava vzorků po anodizaci	34
4.5	Depozice kovu	34
4.5.1	AAO na hliníkové folii.....	34

4.5.2	AAO na titanovém substrátu	37
4.6	Pozorování a dokumentace	38
5	Výsledky a diskuze.....	39
5.1	Anodizace	39
5.1.1	Anodizace hliníkové folie	39
5.1.2	Anodizace hliníku na titanovém substrátu	41
5.2	Úprava oxidické vrstvy před depozicí	41
5.3	Depozice kovu	42
5.3.1	AAO na hliníkové folii.....	42
5.3.2	AAO na titanové folii.....	50
6	Závěr.....	52
7	Literatura	53

1 CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je vytvořit reprodukovatelný postup přípravy kovových nanodrátů při použití samoorganizované struktury porézního oxidu hlinitého jako matrice. Prvním krokem je nalezení ideálního způsobu přípravy oxidické membrány prostřednictvím anodizace v kyselině šťavelové, tedy elektrolýzy, při níž je vzorek zapojen jako anoda.

Druhým krokem je optimalizace samotné přípravy nanodrátů. Kov je do pórů oxidické vrstvy nanášen elektrochemicky. Celý proces je komplikován přítomností tenké vrstvy oxidu uzavírající póry v jejich spodní části.

Experimentální část vychází z poznatků získaných z dostupné literatury, které jsou uvedeny v teoretické části práce. V diskuzi výsledků jsou porovnány provedené experimenty s předpoklady vycházejícími z literatury.

2 ÚVOD

Velmi častou úpravou hliníkových součástí je elektrochemická oxidace, v technické praxi nazývaná zkráceně elox. Jedná se o elektrolýzu, při níž je součást ponořena do roztoku kyseliny a zapojena v obvodu jako anoda. Při aplikaci elektrického proudu a napětí se povrch součástí oxiduje a vzniklá vrstva součást chrání před mechanickým otěrem a korozí. Kromě ochrany výrobku eloxování často slouží také k dekorativním účelům, neboť tímto způsobem lze pokrýt produkt povlakem různých barev.

V roce 1995 Masuda a Fukuda popsali přesné parametry elektrolýzy hliníku, které vedou k tvorbě samoorganizované porézní oxidické vrstvy s průměrem pórů v řádech jednotek až desítek nanometrů. Póry se při elektrolýze, v tomto případě nazývané anodizace, samovolně uspořádávají do hexagonální struktury, která připomíná včelí plástev. Pro vysoký stupeň uspořádanosti je nutné provádět ve dvou krocích a při dlouhých anodizačních časech. V prvním kroku je na povrchu hliníkového substrátu vytvořen velmi jemný reliéf, který napomáhá lepšímu uspořádání pórů v kroku druhém, který je proveden po odleptání oxidické vrstvy z kroku prvního. Postupem času bylo popsáno více způsobů, jak lze tuto strukturu připravit s různými rozměry pórů v závislosti na složení elektrolytu a aplikovaném elektrickém napětí. [1]

Takto připravené vrstvy lze použít jako velmi jemné filtry či chemické katalyzátory – díky velmi jemným pórům má oxidická vrstva velký povrch umožňující vysokou efektivitu chemických reakcí. Dále je možné membrány využít jako matrice pro přípravu kovokeramických kompozitních vrstev či samostatných nanodráťů s širokou škálou využití.

Připravené chromové, železné či niklové nanodráty lze využít v elektrotechnice pro výrobu paměťových úložišť s velkou kapacitou paměti nebo zařízení na přenos a zpracování signálu. Uhlíková vlákna připravená touto metodou se často využívají pro výrobu biokompatibilních zařízení. Nanesením organických molekul do pórů lze vyrobit elektroluminiscenční zařízení.

Velkou výhodou výroby těchto oxidických vrstev a případně následné přípravy nanodráťů je velká variabilita technologického postupu. Změnou elektrického napětí, chemického složení elektrolytu či teploty, při níž proces probíhá, vzniknou vrstvy s jinými parametry, což umožňuje velmi široké využití anodizačních přípravených vrstev.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Možnosti ochrany kovových materiálů proti oxidaci

Korozní napadení způsobuje každoročně ztráty blížíce se 4% HDP každého státu. Velkou část takto způsobených ztrát má na svědomí chemická či elektrochemická koroze. Proto je nutné chránit výrobky, stroje a další zařízení proti tomuto negativnímu působení. Jednou z cest, která ochranu proti oxidaci umožňuje, je pokrytí povrchu exponovaných ploch oxidickou vrstvou, která je pro okolní prostředí téměř nepropustná, a tak nedochází k degradaci chráněného materiálu.

Při ochraně povrchů oxidickou vrstvou lze využít přímo vlastnosti daného materiálu (či jeho složek) k tzv. pasivaci povrchu. Známým příkladem této metody je působení chromu v korozivzdorných ocelích. Působením oxidačního prostředí dochází k tzv. pasivaci chromu. Vytváří se velmi tenká oxidická vrstva, bránící další degradaci materiálu. [2]

Ne vždy je však možné přímo do materiálu přidávat pasivační přísady, a proto je nutné materiál chránit nanesením vhodné vrstvy či povlaku. V současné době je z povlaků nejvíce rozšířeno galvanické chromování či zinkování povrchů zejména ocelových výrobků. Chromové povlaky mají kromě korozní odolnosti také pozitivní vliv na mechanické vlastnosti povrchu (např. tvrdost a odolnost vůči opotřebení). V některých případech dobře plní i dekorativní funkci díky svému vysokému lesku. Vrstva chromu na výrobku však musí být zcela konzistentní. Pokud by se v povlaku vyskytovaly póry či jiné nespojitosti, přestal by plnit svou ochrannou funkci (oxidovat by začalo méně ušlechtilé železo v oceli). [2, 3]

Proti atmosférické korozi dobře odolávají také zinkové povlaky. Většinou však postrádají dekorativní funkci. Výhodou je tzv. anodický způsob ochrany ocelových součástí. Zinek je méně ušlechtilý než železo. Při nespojitosti povlaku dochází k oxidaci zinku a uzavření nespojitosti v povlaku. [3]

V některých případech je výhodné povrchovou vrstvou základního materiálu výrobku modifikovat termochemickými difuzními úpravami. Díky difuznímu sycení povrchu určitým prvkem vzniká plynulý přechod mezi základním materiálem a vrstvou. Gradient chemického složení a mechanických vlastností zmenšuje nebezpečí odloupení vrstvy, které limituje výrobu povlaků s rozdílnými parametry (teplotní roztažnost, krystalická mřížka, typ vazby). Účinnost ochrany povrchu pak závisí především na obsahu difundovaného prvku v povrchové vrstvě. [2]

Specifický způsob ochrany je pak aplikován na hliníkové součásti. Povrch součásti je úmyslně vystaven oxidačnímu prostředí a dojde tak k vytvoření homogenní vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Oxid hlinitý pak chrání materiál před další degradací, zlepšuje odolnost povrchu vůči opotřebení a často také plní dekorativní funkci. Problém však může nastat v případě, že jsou v základním materiálu přítomny nečistoty. Nečistoty ovlivňují homogenitu vznikajícího povlaku. Způsobují porozitu či lokálně zhoršují mechanické vlastnosti oxidu. [2, 3]

3.2 Elektrolýza

Většinou způsobů přípravy ochranných povlaků a vrstev je společný princip elektrolýzy. Elektrolýza je elektrochemický děj. Do elektrického obvodu jsou zapojeny dvě elektrody (katoda a anoda), které jsou ponořeny do vhodného elektrolytu. V závislosti na materiálech elektrod a použitém elektrolytu dochází obvykle k pokovování katody vylučováním kovových iontů z elektrolytu a zároveň na anodě probíhají vedlejší reakce (vybíjení aniontů, vylučování kyslíku nebo rozpouštění samotné anody). [3]

Kvantitativně popisuje elektrolýzu Faradayův zákon. Hmotnost vyloučeného kovu m je úměrná protékajícímu elektrickému proudu I a času t : [3]

$$m = A_e \cdot I \cdot t, \quad (1)$$

kde A_e je konstanta úměrnosti neboli elektrochemický ekvivalent udávající množství kovu vyloučeného při protékajícím proudu 1 A po dobu 1 s. Lze ho vyjádřit také pomocí druhého Faradayova zákona: [3]

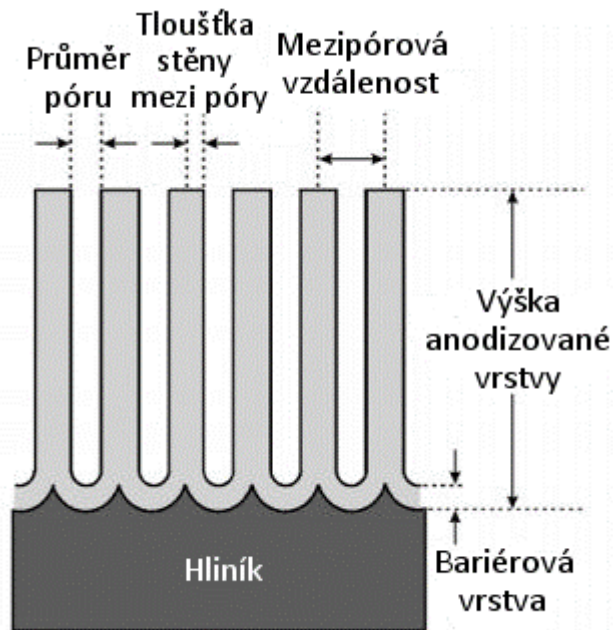
$$A_e = \frac{A_r}{z \cdot F}, \quad (2)$$

kde A_r je atomová hmotnost deponovaného kovu, z je mocenství kovu a F je Faradayova konstanta ($F = 96\,500 \text{ C}$). [3]

V praxi (např. při galvanickém pokovování) však uvedené zákony platí jen omezeně, protože při elektrolýze probíhá mnoho vedlejších reakcí (vznik vodíku či tvorba nerozpustných látek na anodě). Princip doprovodných reakcí se využívá při anodizaci hliníku, kterou se z velké části zabývá tato diplomová práce. [3]

3.3 Anodizace

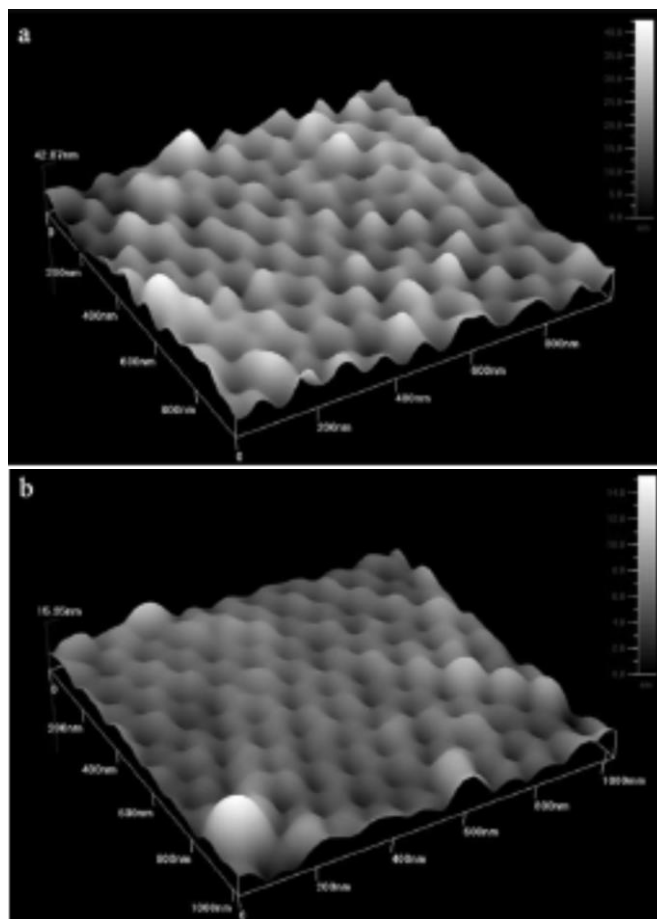
Cílem anodizace hliníku je prostřednictvím řízené elektrolýzy ve slabém roztoku určité kyseliny připravit vrstvu Al_2O_3 s hexagonálně uspořádanými póry. Póry jsou na rozhraní se substrátem uzavřeny tzv. bariérovou vrstvou. Bariérová vrstva má obvykle přibližně poloviční tloušťku oproti stěnám mezi jednotlivými póry. Parametry pórů se liší v závislosti na chemickém složení roztoku a aplikovaném elektrickém napětí. Důležité rozměrové charakteristiky pórů jsou popsány na Obr. 1. [4, 5]



Obr. 1 Důležité rozměrové charakteristiky AAO [5]

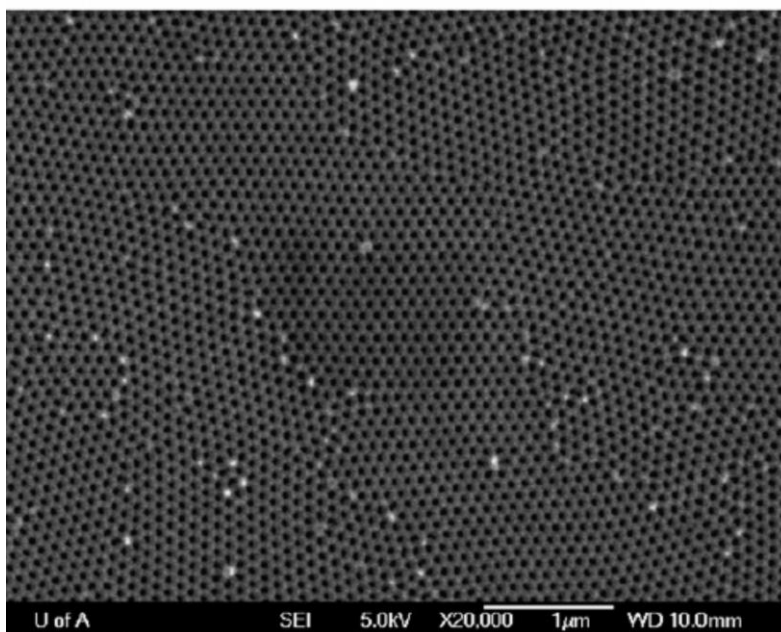
Při přípravě hexagonálně uspořádané porézní vrstvy anodizovaného hliníku (dále jen AAO, z anglického anodized aluminum oxide) se zpravidla využívá tzv. dvoustupňové anodizace. Cílem je zvýšit uspořádanost porézní struktury. Během první anodizace vznikne oxidická vrstva s poměrně náhodně uspořádanými póry. Tato vrstva je poté odleptána v roztoku 0,2 M kyseliny fosforečné a 0,4 M kyseliny chromové (v hmotnostním poměru 1:1) zahřátém na 75 °C. [4]

První anodizací je na povrchu hliníkového substrátu vytvořen velmi jemný reliéf, který napomáhá tvorbě hexagonálně uspořádané struktury AAO při anodizaci druhé probíhající za stejných podmínek jako první anodizace. Vhodné je provádět první anodizaci po delší dobu. Delší čas přispívá k uspořádání do požadované hexagonální struktury. Rozdíl v reliéfu povrchu po krátké a velmi dlouhé první anodizaci prováděné v kyselině šťavelové při napětí 40 V je na Obr. 2. [6]



Obr. 2 Reliéf povrchu substrátu po první anodizaci trvající a) 12 minut, b) 7 hodin [6]

Výsledkem dvoustupňové anodizace je oxidická vrstva s hexagonálně uspořádanými póry, viz Obr. 3. [4, 6]



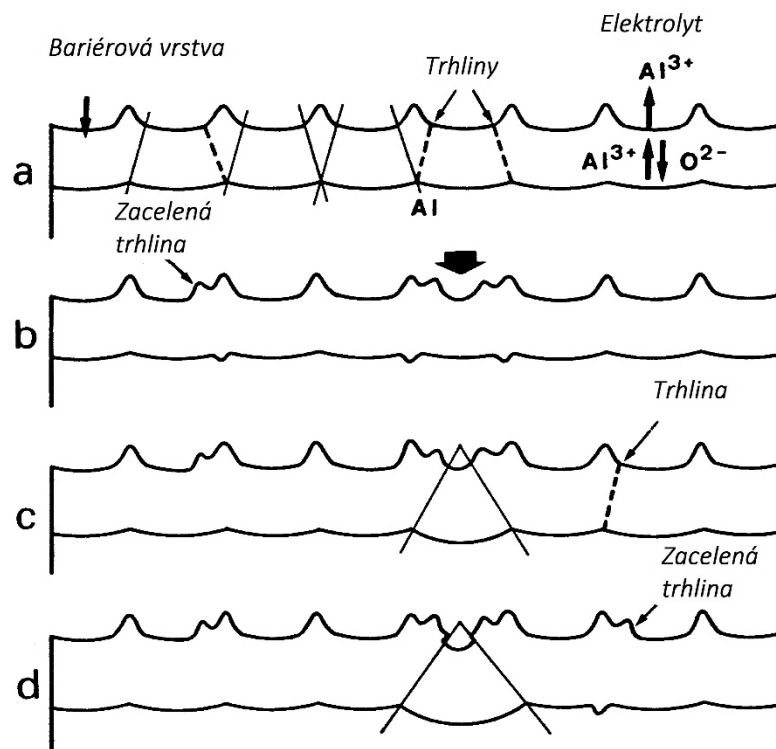
Obr. 3 Uspořádaná struktura AAO připravená dvoustupňovou anodizací [4]

3.3.1 Mechanismus tvorby pórů

Vysvětlení, proč při anodizaci vzniká vysoce uspořádaná struktura, existuje více. Skutečný vznik pórů je pravděpodobně kombinací dvou následujících teorií.

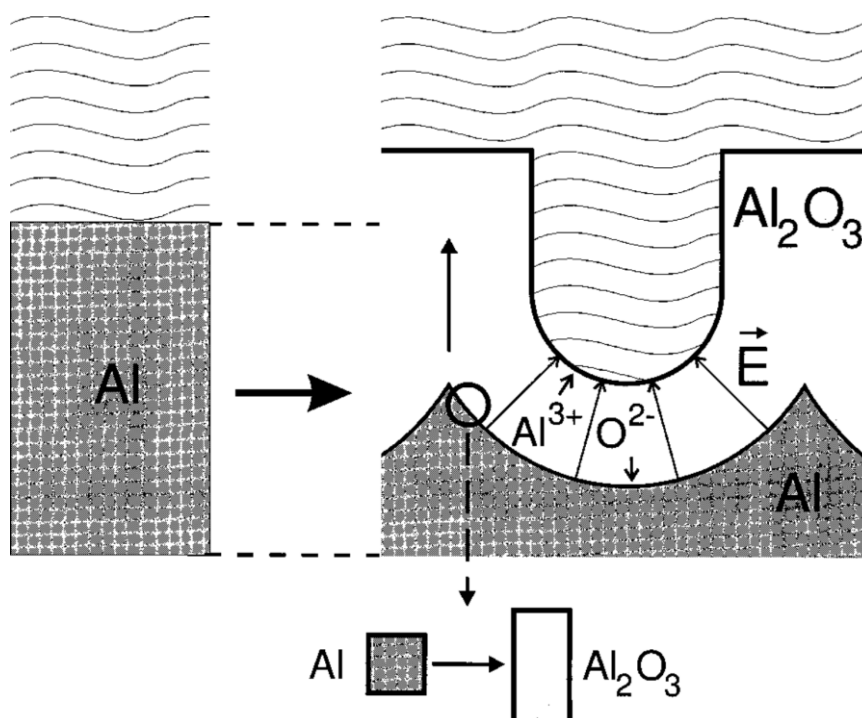
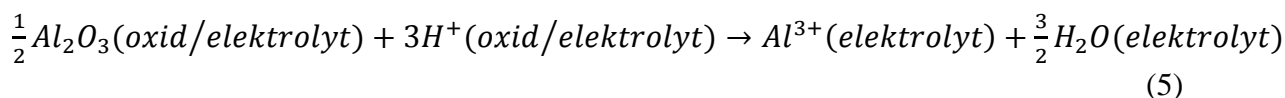
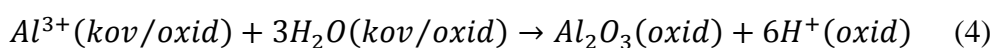
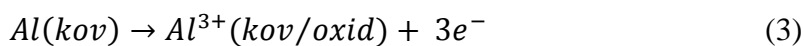
Na prvotní vznik porézní struktury mají vliv především mechanická napětí vznikající na počátku anodizace mezi oxidickou vrstvou a hliníkovým substrátem. Při aplikaci napětí se začíná tvořit oxidická vrstva. Růst vrstvy není od počátku konstantní. Tloušťka vrstvy je řízena nerovnostmi hliníkového substrátu. V místech výstupků vznikají relativně velká mechanická napětí, která mají za následek vznik trhlin v oxidické vrstvě. Trhliny jsou během anodizace opětovně zacelovány. V místech výstupků původního materiálu vznikají první zárodky pórů. [7]

Vzhledem k tomu, že vznikající oxid má tendenci růst vždy kolmo k povrchu substrátu, zárodky pórů se stávají s postupující anodizací stále výraznějšími. Rostoucí film tak má na svém povrchu pravidelnější reliéf s půlkulatými důlky, které pak udávají rozmístění jednotlivých pórů. Celý proces tvorby zárodků pórů je na Obr. 4. [7]



Obr. 4 Schéma vzniku AAO [7]

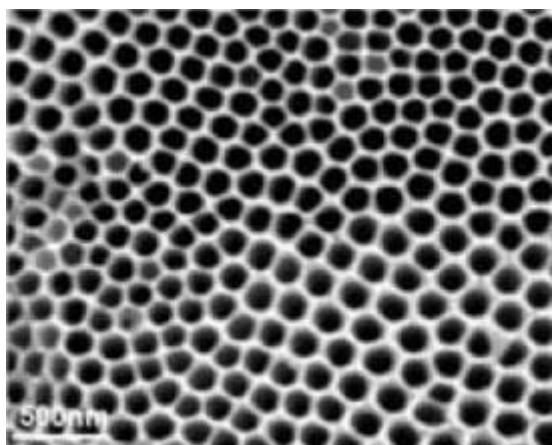
Druhým mechanismem podporujícím vznik a růst pórů je chemická rovnováha na rozhraních mezi kovem a oxidem a mezi oxidem a elektrolytem. Díky rovnováze mezi růstem oxidu a jeho rozpouštěním vznikají v oxidickém povlaku uspořádané póry. Zmíněné chemické děje jsou popsány v rovnicích (3) až (5) a schematicky zobrazeny na Obr. 5. Vliv rovnice (5) je navíc podporován lokálním zahříváním elektrolytu při anodizaci. Vyšší teplota elektrolytu rozpouštění vznikajícího oxidu urychluje. [5, 7, 8, 9]



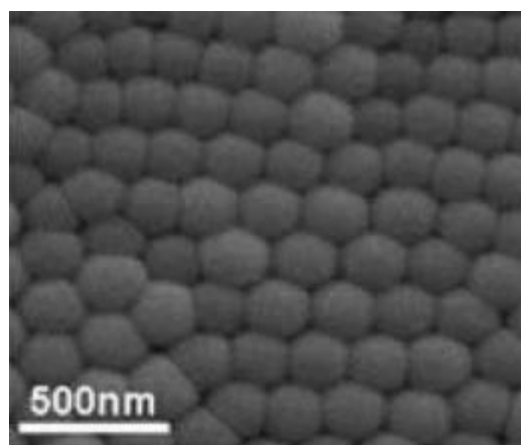
Obr. 5 Schéma vzniku samoorganizované struktury vlivem chemických dějů, které probíhají na rozhraní mezi kovem, oxidem a elektrolytem [8]

3.4 Různé kovy vhodné k anodizaci

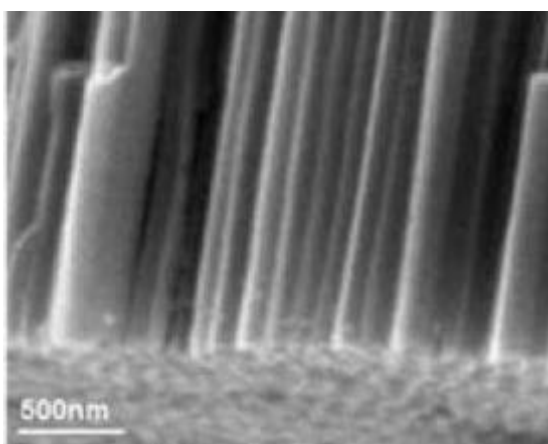
Kromě hliníku, kterého se tato práce týká, lze připravit uspořádanou porézní strukturu také na jiných kovech. Velmi rozšířeným materiálem je titan. I při jeho přípravě se využívá dvoustupňové anodizace, kdy elektrolytem bývá nejčastěji roztoky obsahující fluoridové ionty, např. roztok NH_4F v ethylenglykolu. Vzniklé póry jsou hexagonálně uspořádané jako v případě AAO. Anodizovaný titan je v současné době používán pro široké spektrum aplikací – jako povlak se samočistící schopností, jako prostředek pro čištění vody nebo v lékařství pro aplikaci cílených léčiv. Snímky anodizovaného TiO_2 jsou na Obr. 6, Obr. 7 a Obr. 8. [10]



Obr. 6 Pohled shora na anodizovaný TiO₂ [10]

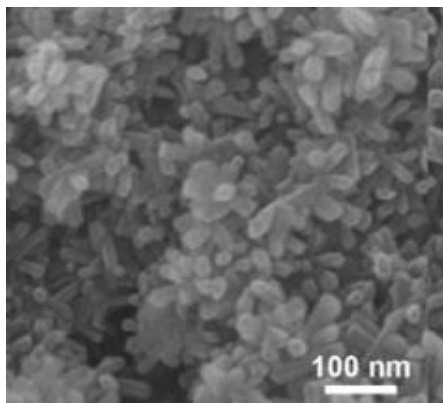


Obr. 7 Pohled na spodní stranu pórů anodizovaného TiO₂ [10]

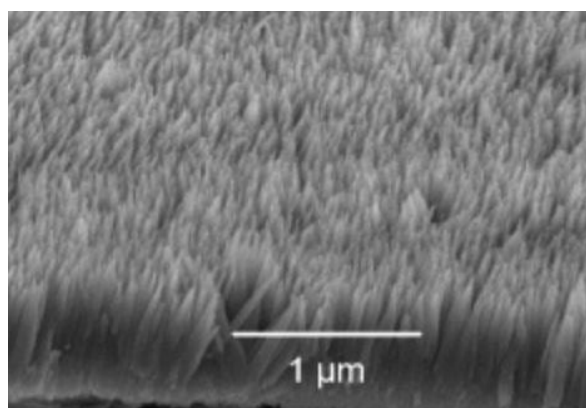


Obr. 8 Pohled na strukturu pórů anodizovaného TiO₂ [10]

Dalším kovem vhodným k anodizaci je zinek. Při jeho povrchové úpravě však nevznikají uspořádané póry, ale nanovlákná. Vhodným elektrolytem pro tento účel je roztok NH₄F (kdy pak vznikají jakési jehlice tvořené ZnF₂, viz Obr. 9) nebo roztok Zn(NO₃)₂ v KOH (kdy v průběhu anodizace vznikají nanovlákná ZnO, které rostou přednostně v krystalografických směrech [0 0 1], viz Obr. 10). Takto připravené struktury by měly mít využití v elektrotechnice či chemickém průmyslu. [11, 12]

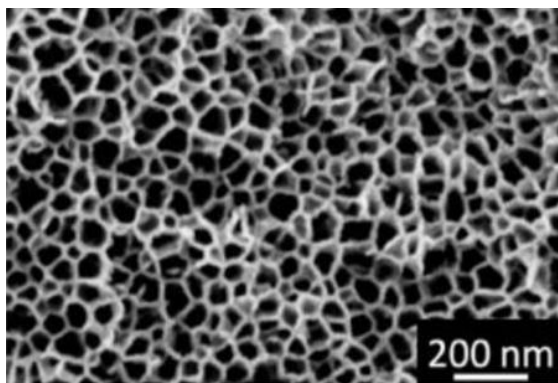


Obr. 9 Jehlice ZnF₂ připravené anodizací v NH₄F[[11]]

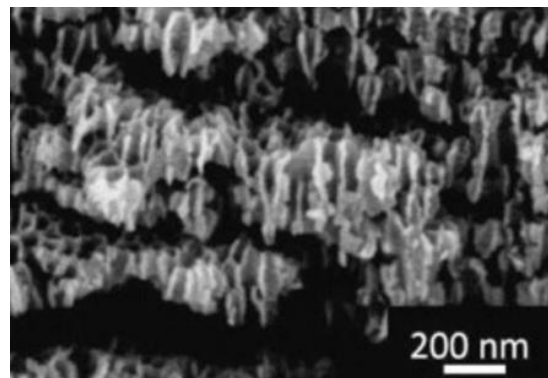


Obr. 10 Vlákná ZnO připravené anodizací v roztoku Zn(NO₃)₂ a KOH [[12]]

Anodizaci lze provést i na cínovém substrátu, nicméně vznikající porézní struktura nevykazuje ani zdaleka tak vysokou uspořádanost jako AAO nebo anodizovaný titan, což je vidět na Obr. 11 a Obr. 12. V zamýšleném praktickém využití však vysoká uspořádanost pórů ani není třeba – porézní SnO₂ by měl mít největší využití v lithiových bateriích jako anoda. Porézní SnO₂ lze připravit např. v roztoku NaOH. [13]

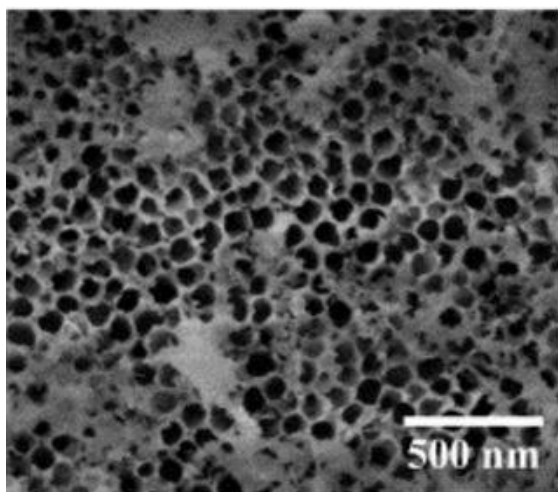


Obr. 11 Téměř neuspořádaná struktura anodizovaného SnO₂ [13]

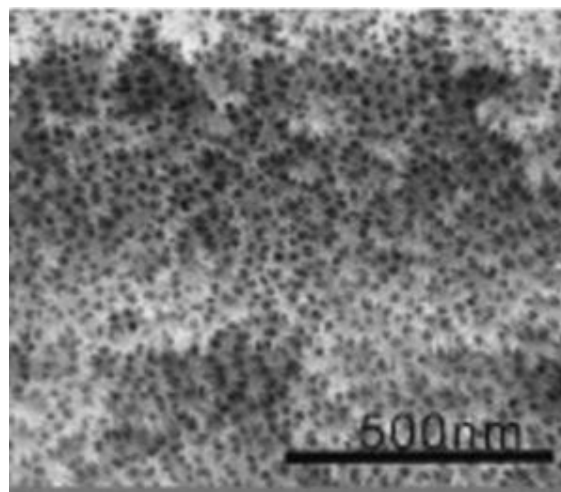


Obr. 12 Příčný pohled na póry SnO₂ [13]

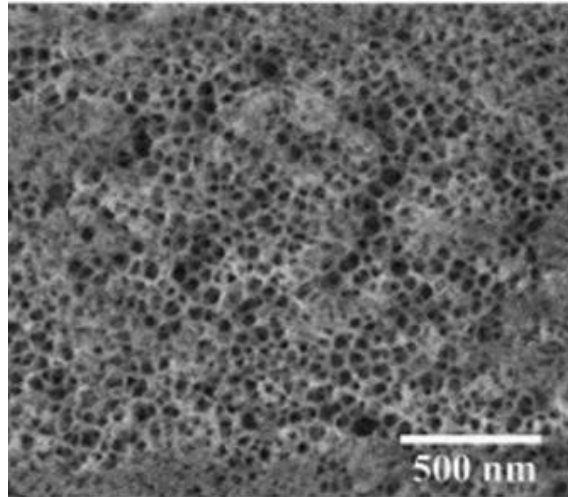
Kromě zmíněných kovů lze anodizaci provádět také na hafniu (Obr. 13), niobu, tantalu (Obr. 14) či zirkoniu (Obr. 15). Hlavní výhodou připravených struktur je jejich velký měrný povrch, proto je jejich zamýšlené využití hlavně v chemickém průmyslu jako katalyzátory, v elektrotechnice či solárních článcích. Elektrolyty pro přípravu těchto struktur obvykle obsahují fluoridové ionty. [14, 15, 16]



Obr. 13 Anodizovaný HfO₂ [14]



Obr. 14 Anodizovaný Ta₂O₅ [15]



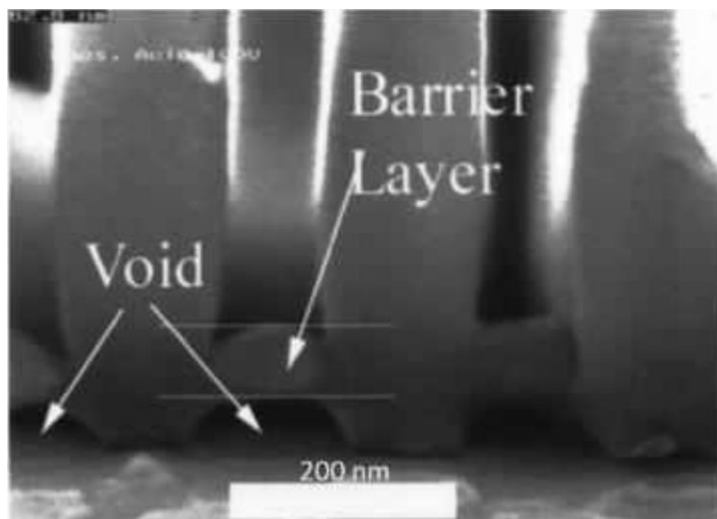
Obr. 15 Anodizovaný ZrO₂ [16]

3.5 Anodizace hliníku

Základní materiál pro následnou anodizaci se i v laboratorních podmínkách volí s ohledem na následné využití připravených vrstev. Základem je vždy hliník o vysoké čistotě. Případné inkluze zhoršují kvalitu připravených vrstev a komplikují následnou depozici kovu do pórů. [17, 18]

První možností je použití hliníkového plechu či fólie. Na hliníkové folii nebo plechu lze ověřit průběh anodizace či elektrodepozice pro využití anodizace v praxi na hliníkových výrobcích. Nevýhodou hliníkových plechů může být jeho horší čistota a vliv předchozího tváření na připravenou strukturu. Na rozhraní oxidické vrstvy a hliníkového plechu se tvoří již zmíněná bariérová vrstva komplikující depozici kovu do pórů. Bariérovou vrstvu lze snadno odstranit, pokud je připravená oxidická vrstva odleptána od substrátu. Na samostatnou membránu lze nanést vrstvu zlata a následná depozice kovu je pak velmi snadná. Na druhou stranu se však se samostatnou oxidickou vrstvou velmi špatně manipuluje, proto jsou snahy o nalezení způsobu depozice kovu do oxidické membrány ponechané na hliníkovém substrátu. [18]

Druhou možností je napaření tenké hliníkové vrstvy na křemíkový wafer či titanový substrát. V tomto případě se při anodizaci spotřebuje veškerý nanesený materiál a vzniká opačně orientovaná bariérová vrstva, viz Obr. 16. Opačně orientovaná bariérová vrstva se snadněji odstraňuje. [18]



Obr. 16 Detail opačně orientované bariérové vrstvy při anodizaci tenké vrstvy hliníku na křemíkovém substrátu [18]

Výška nanesené hliníkové vrstvy však limituje i výšku anodizované vrstvy obvyklé tloušťky 2 μm . Při použití křemíkového waferu navíc kvůli působícím napětím v AAO může dojít k oddělení oxidické vrstvy od substrátu. Proto se někdy křemík pokrývá tenkou vrstvou jeho oxidu, který odlupování zabrání. Bariérová vrstva se při provedení tohoto mezikroku vytvoří v obvyklé orientaci. Oddělení AAO od křemíkového substrátu lze zabránit také nanesením tenké vrstvy titanu mezi křemík a hliník. Titan sice při vyčerpání naneseného hliníku začne také oxidovat, ale nadále zajistí vodivé spojení AAO se substrátem. V tomto případě se opět vytvoří opačně orientovaná bariérová vrstva AAO. Stejně výhody má i využití samostatného titanu jako substrátu pro nanesení hliníkové vrstvy a její následnou anodizaci. [19]

3.5.1 Příprava materiálu před anodizací

Uspořádanost pórů AAO je výrazně ovlivněna čistotou a drsností povrchu hliníkového substrátu i odlišnou velikostí zrn ve výchozím materiálu. Proto je často nutné před anodizací provést žihání materiálu a jeho čištění, aby kvalita povrchu substrátu nezkreslila výsledek experimentu.

Žihání

Anodizace se v laboratorních podmínkách často provádí na hliníkových válcovaných foliích. Válcování za studena má za následek výraznou tvarovou anizotropii zrn, jež může výrazně ovlivnit následnou přípravu uspořádané struktury AAO. Z tohoto důvodu se často jako výchozí krok před anodizací provádí žihání při 500°C v atmosféře dusíku bránící oxidaci povrchu substrátu. [8]

Žihání může být i kontraproduktivní, protože při použití nedostatečně čistého materiálu může docházet k precipitaci nečistot komplikující přípravu nanodrátků. Proto někdy bývá žihání z postupu vynecháno. [17]

Leštění

Cílem leštění povrchu substrátu je odstranit z něj případnou oxidickou vrstvu a další nečistoty a snížit jeho drsnost. Drsnost povrchu má vzhledem k rozměrům pórů (v řádech nanometrů) negativní vliv na uspořádanost AAO.

V literatuře je nejčastěji uváděno elektrochemické leštění. To lze provádět v mnoha různých elektrolytech, obvykle se však jedná o roztok kyseliny chloristé v etanolu. Leštění probíhá při napětí 20 V. Postup je velmi efektivní, ale nastávají zde problémy s chlazením elektrolytu – kyselina chloristá se při elektrolýze silně zahřívá a při přehřátí se stává nestabilní. [4, 6]

Jinou možností elektrochemického leštění je použití elektrolytu o složení 15 hm.% Na_2CO_3 a 5 hm.% Na_3PO_4 , v literatuře nazývaný „Brytal solution“. Leštění probíhá při napětí o velikosti 2 V. Nastává zde však opačný problém s teplotou – proces je účinný pouze při teplotě přibližně 80°C . Navíc výsledná kvalita povrchu není tak vysoká jako v případě elektrochemického leštění v kyselině chloristé. [6]

Vzhledem k poněkud komplikovanému postupu elektrochemického leštění je proces často nahrazován leštěním chemickým. To sice také probíhá za vyšších teplot (80°C až 85°C), ale aparatura je mnohem jednodušší a proces snadněji kontrolovatelný. Chemické leštění se provádí v roztoku složeném z 15 dílů 68 hm.% HNO_3 a 85 dílů 85 hm.% H_3PO_4 . Kvalita takto upraveného povrchu ještě předčí substrát upravený elektrochemickým leštěním, kvalita připraveného AAO je pak srovnatelná pro oba postupy. [6]

K úpravě povrchu hliníkového substrátu je možné použít také mechanické leštění prostřednictvím diamantové suspenze. Tento postup je však využíván jen velmi zřídka. [19]

3.5.2 Anodizace v kyselině sírové

V závislosti na zvoleném elektrolytu se mění i velikost anodizačního napětí, zajišťující vznik AAO. Nejnižší anodizační napětí se používá při přípravě AAO v roztoku kyseliny sírové. Při tomto postupu vznikne AAO s malým průměrem pórů a jejich vysokou hustotou vyjádřenou vzájemnou vzdáleností jednotlivých pórů. Obě rozměrové charakteristiky stanovené při konstantním anodizačním napětí (12,5 V) jsou mj. závislé i na koncentraci elektrolytu (Tab. 1, respektive Tab. 2.) [4, 20]

Koncentrace H_2SO_4 [hm.%]	Průměr pórů [nm]
3	$19,9 \pm 1,9$
5	$19,1 \pm 1,9$
7	$19 \pm 0,5$
10	$18,4 \pm 5,6$
20	$13,7 \pm 7,8$

Tab. 1 Závislost průměru pórů AAO na koncentraci kyseliny sírové při anodizačním napětí 12,5 V [20]

Koncentrace H ₂ SO ₄ [hm. %]	Mezipórová vzdálenost [nm]
3	32,7 ± 2,8
5	31,9 ± 3,2
7	31,8 ± 2,9
10	32,6 ± 4,7
20	29,9 ± 2,4

Tab. 2 Závislost vzdálenosti mezi póry AAO na koncentraci kyseliny sírové při anodizačním napětí 12,5 V [20]

3.5.3 Anodizace v kyselině šťavelové

Dalším vhodným elektrolytem pro přípravu AAO je kyselina šťavelová (COOH)₂. Zde se v závislosti na koncentraci elektrolytu mění pouze průměr pórů, a to pouze při anodizačním napětí 30 V a 50 V, viz Tab. 3. Mezipórová vzdálenost je na koncentraci elektrolytu zcela nezávislá, stejně jako průměr pórů při anodizačním napětí 40 V. [21]

Koncentrace (COOH) ₂ [mol/l]	Průměr pórů při anodizačním napětí 30 V [nm]	Průměr pórů při anodizačním napětí 50 V [nm]
0,3	40	50
0,35	40	-
0,4	45	65
0,5	50	80

Tab. 3 Závislost rozměrových charakteristik pórů na koncentraci kyseliny šťavelové [21]

Vzhledem k tomu, že kyselina šťavelová je nejčastěji používaným elektrolytem pro přípravu AAO, ustálily se i určité kombinace její koncentrace a anodizačního napětí, které vykazují nejlepší uspořádanost pórů. Parametry včetně rozměrových charakteristik pórů jsou zobrazeny v Tab. 4. [21]

Koncentrace (COOH) ₂ [mol/l]	Napětí [V]	Průměr pórů [nm]	Mezipórová vzdálenost [nm]	Tloušťka stěny mezi póry [nm]
0,3	30	40	80	40
0,4	40	50	100	50
0,5	50	80	120	40

Tab. 4 Závislost rozměrových charakteristik AAO na parametrech anodizace [21]

3.5.4 Anodizace v kyselině fosforečné

Anodizace v kyselině fosforečné vyžaduje nejvyšší anodizační napětí (nejčastěji 195 V) a výsledkem jsou i póry o největším průměru. V porovnání s předešlými elektrolyty jsou připravené póry větší čtyřikrát až sedmkrát. [19, 22]

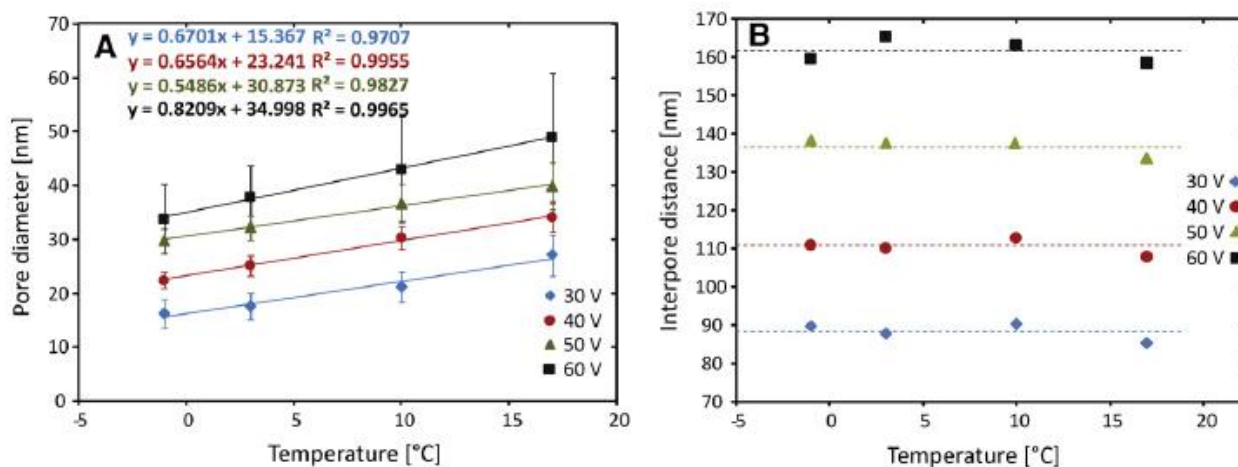
3.5.5 Závislost rozměrových charakteristik pórů na teplotě a napětí

Bez ohledu na parametry anodizace, porozita připravené samoorganizované oxidické vrstvy se vždy pohybuje okolo 10 % (oproti tomu při přípravě náhodně pórovité oxidické vrstvy

je porozita přibližně 40%). Porozita je dána vzájemnou souvislostí aplikovaného anodizačního napětí a rozměrových charakteristik pórů. S druhou mocninou napětí roste nejen průměr pórů, ale i jejich vzájemná vzdálenost (viz Tab. 1 a Tab. 2 v kapitole 3.5.2.) [4, 7, 23]

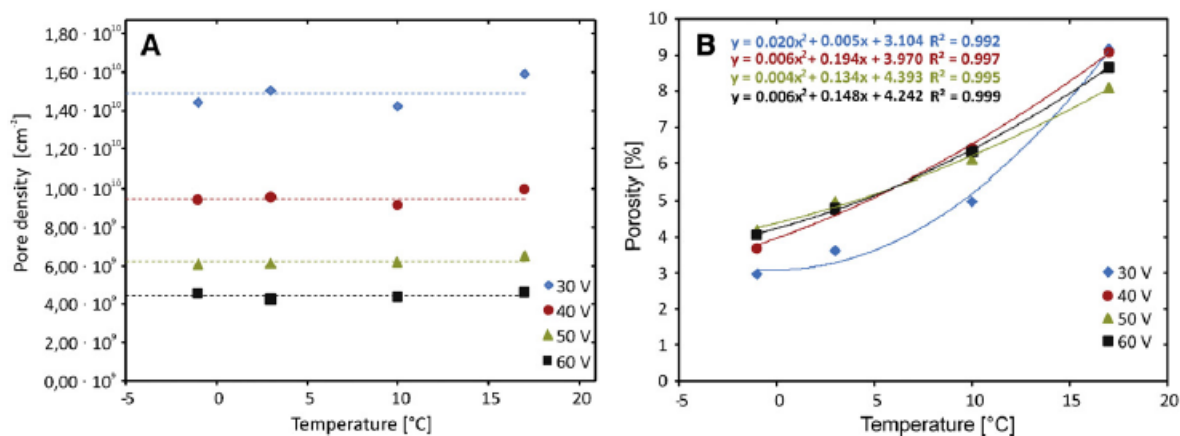
Bez ohledu na elektrolyt se parametry pórů mění nejen s koncentrací roztoku, ale i s jeho teplotou a anodizačním napětím. Zaraska et al. popsali zmiňované závislosti při experimentech v 0,3 M kyselině šťavelové. [24]

S rostoucí teplotou elektrolytu vzrůstá i průměr pórů při téměř konstantní mezipórové vzdálenosti, klesající při vyšších teplotách. Narůstání průměru pórů je způsobeno změnou rovnováhy mezi tvorbou oxidu a jeho rozpouštěním (viz rovnice (3) až (5)). Popsané závislosti jsou zobrazeny na Obr. 17. Na těchto grafech je také vidět, že bez ohledu na teplotu roste průměr pórů také s rostoucím anodizačním napětím. [24]



Obr. 17 Závislost a) průměru pórů, b) mezipórové vzdálenosti na teplotě při různých anodizačních napětích při anodizaci v kyselině šťavelové [24]

Z grafu vyplývá, že při konstantní hustotě pórů (Obr. 18a) roste porozita. To se sice vymyká pravidlu 10%, ale experimenty pro stanovení tohoto pravidla byly prováděny za pokojové teploty, což odpovídá i grafu na Obr. 18b. [23, 24]



Obr. 18 Závislost a) hustoty pórů, b) porozity na teplotě při různých anodizačních napětích při anodizaci v kyselině šťavelové [24]

Porozitu P připraveného AAO lze numericky spočítat podle vztahu (6) [23]:

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{r}{D_{int}}\right)^2, \quad (6)$$

kde r je poloměr pórů a D_{int} je mezipórová vzdálenost. Z tohoto vztahu vyplývá, že poměr r/D_{int} je pro AAO připravené za optimálních podmínek konstantou bez ohledu na použitý elektrolyt. [23]

Mezipórová vzdálenost podle Obr. 17b [24] závisí pouze na použitém elektrolytu a aplikovaném napětí. Teplota anodizace na tento rozměr má jen minimální vliv. Proto lze mezipórovou vzdálenost vyjádřit vztahem (7) [23]:

$$D_{int} = k \cdot U, \quad (7)$$

kde U je anodizační napětí a k konstanta závislá na použitém elektrolytu, např. pro 0,3 M kyselinu šťavelovou je k rovno 2,5 nm/V. [23]

Podobně závisí na anodizačním napětí i průměr pórů D_p [5]:

$$D_p = \lambda_p \cdot U, \quad (8)$$

kde U je anodizační napětí a λ_p je konstanta rovna přibližně 1,29 nm/V. Autor publikace předpokládá, že závislost na použitém elektrolytu (navíc podstatné je spíše pH elektrolytu než jeho chemické složení) není tak silná jako právě na anodizačním napětí. To přibližně koresponduje i s daty v Tab. 1 [20] a Tab. 3 [21]. [5]

S průměrem pórů a mezipórovou vzdáleností souvisí tloušťka stěny mezi póry W : [5]

$$W = \frac{D_c - D_p}{2}. \quad (9)$$

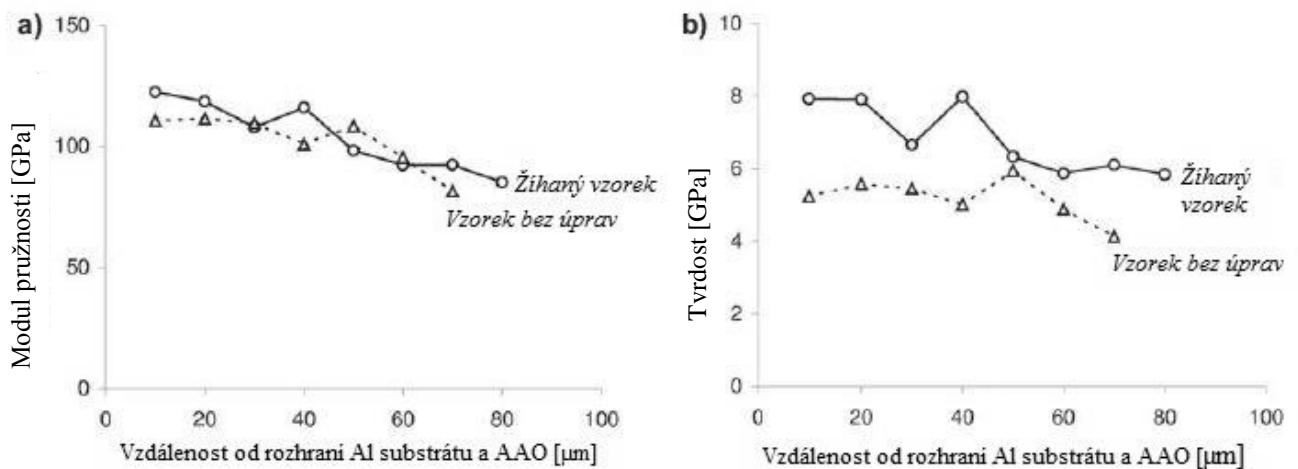
Tloušťka stěny mezi póry je přímo úměrná tloušťce bariérové vrstvy. Koeficient závislosti se však liší podle aplikovaného anodizačního napětí. Zatímco pro anodizační napětí mezi 5 a 20 V je koeficient úměrnosti přibližně 0,66 pro napětí vyšší může dosáhnout až hodnoty 0,89. [5]

3.6 Mechanické vlastnosti anodizovaného hliníku

Nejjednodušší metodou, jak určit základní mechanické vlastnosti tohoto materiálu, je měření tvrdosti. Z jeho výsledků lze pak vypočítat např. modul pružnosti či lomovou houževnatost. Vztahy však platí pouze pro izotropní materiál, což AAO se svými uspořádanými póry není. [25]

Propojením zmíněných vztahů, skutečného měření nanotvrdosti a metody konečných prvků lze tuto strukturu namodelovat. Tato metoda umožňuje také předpovědět závislost mechanických vlastností AAO na vzdálenosti od hliníkového substrátu. Měření a výpočet byl proveden pro vzorky AAO bez následné úpravy i pro vzorky následně žíhané při 645°C.

Závislost modulu pružnosti a tvrdosti AAO na vzdálenosti od rozhraní s hliníkovým substrátem je na Obr. 19. [25]

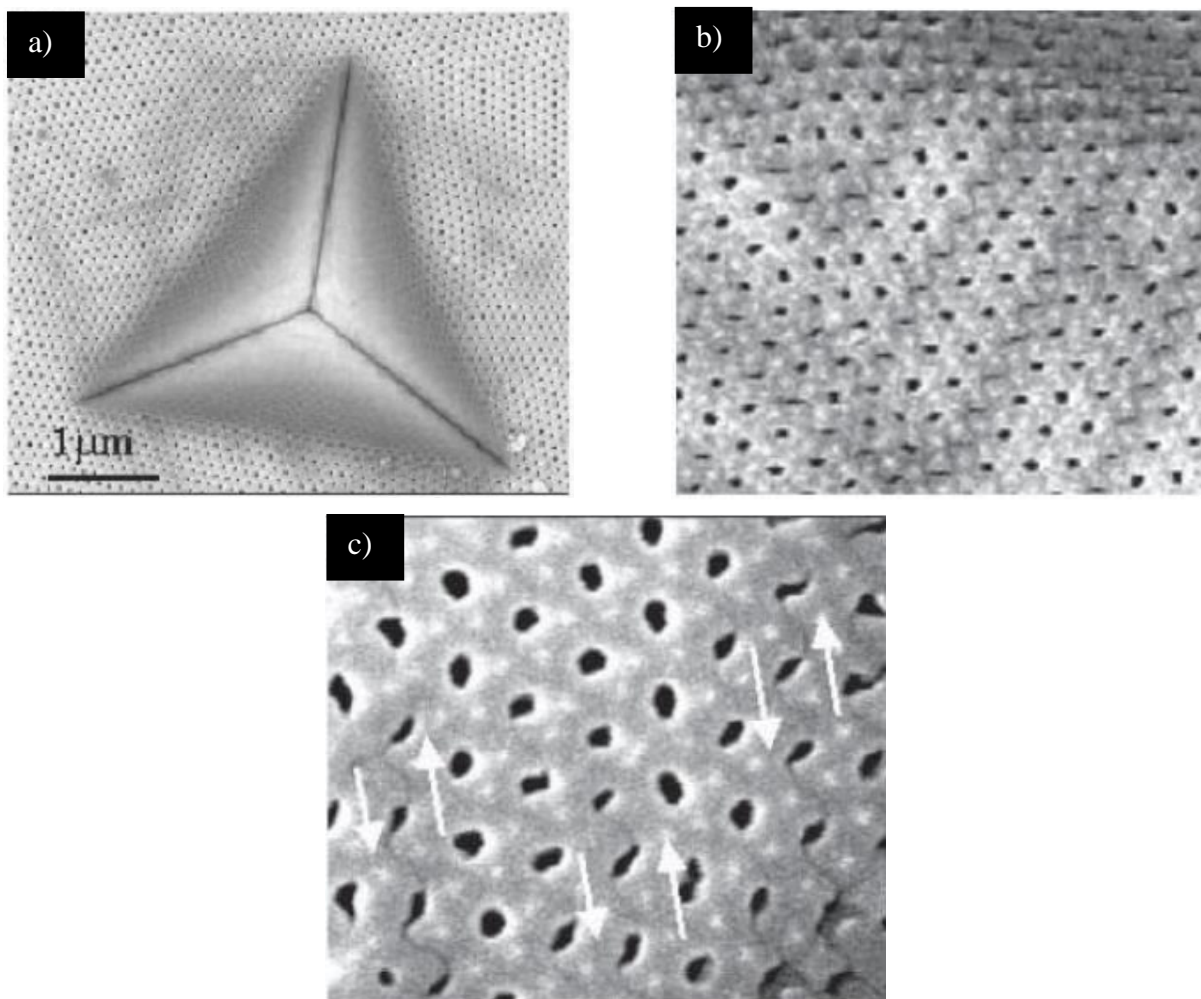


Obr. 19 Vypočítaná závislost a) modulu pružnosti, b) tvrdosti AAO na vzdálenosti od rozhraní s hliníkovým substrátem [25]

Jak je z Obr. 19 patrné, modul pružnosti by měl dle výpočtů klesat se vzdáleností místa měření od rozhraní AAO s hliníkovým substrátem, přičemž mezi hodnotami původního a žíhaného vzorku nejsou výrazné rozdíly. Stejně tak klesá se vzdáleností od rozhraní AAO se substrátem i tvrdost oxidické vrstvy, ale v tomto případě je tvrdost žíhaného vzorku znatelně vyšší (asi o 20 %) než u vzorku bez úprav. Zároveň je tvrdost AAO asi třikrát nižší než je tvrdost neporézního Al_2O_3 . [25]

Metodou konečných prvků byla také stanovena lomová houževnatost AAO. Zatímco vzorek bez následných úprav dosahoval hodnoty $3,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$, u žíhaného vzorku byla stanovena hodnota pouze $0,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. [25]

Při měření tvrdosti bylo zjištěno, že ještě před vznikem trhlin v AAO dochází k deformaci oxidické membrány. Jak je patrné ze snímků vpichu indentačního tělesa na Obr. 20, kolem vpichu jsou v pórovité struktuře patrné stopy podobné skluzovým pásům v krystalických materiálech. V rámci jednotlivých pásů se pak deformované póry propojují drobnými trhlinkami. [25]



Obr. 20 a) Vpich indentačního tělíska, b) deformační pásy v porézní struktuře AAO, c) trhliny spojující póry v jednotlivých deformačních pásech [25]

Otázkou však je, nakolik má měření vypovídající hodnotu – indentační těleso bylo v porovnání s rozměry struktury AAO relativně velké. Pro lepší vyhodnocení by bylo vhodné, kdyby měření bylo doplněno také nanoindentační zkouškou samotného Al_2O_3 , na nějž by neměly vliv přítomné póry.

Dále není jasné, nakolik bylo měření tvrdosti ovlivněno přítomností hliníkového substrátu. Případná nepřesnost by pak následně ovlivnila vypočtenou závislost mechanických vlastností na tloušťce oxidické vrstvy.

Uvedené nejasnosti a problémy při stanovování mechanických vlastností AAO pravděpodobně vysvětlují, proč je o této problematice minimum dostupné literatury.

3.7 Úprava AAO před elektrodepozicí

Častým důvodem přípravy AAO je jeho využití jako matrice pro přípravu uspořádaných (obvykle, ale ne nutně) kovových nanodrátů. Standardní způsob přípravy je elektrodepozicí. Elektrodepozici komplikuje přítomnost již několikrát zmíněné bariérové vrstvy působící jako izolační vrstva. Z tohoto důvodu je nutné bariérovou vrstvu ztenčit nebo odstranit.

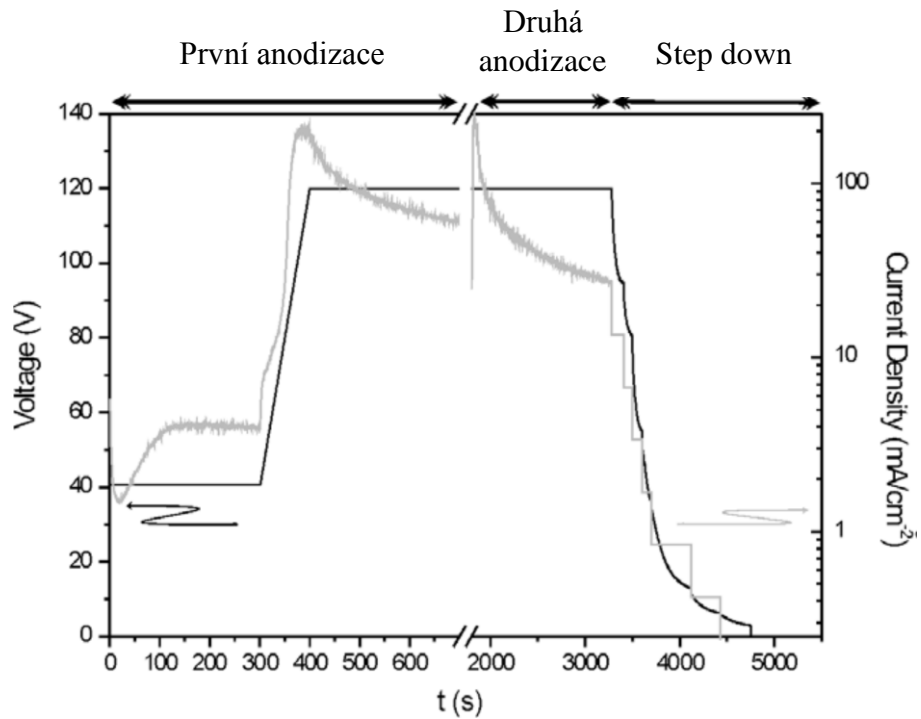
Modifikace či odstranění bariérové vrstvy probíhá v závislosti na substrátu, na němž byla provedena anodizace a v závislosti na dalším použití oxidické membrány a deponovaného kovu.

3.7.1 Ponechání oxidické vrstvy na substrátu

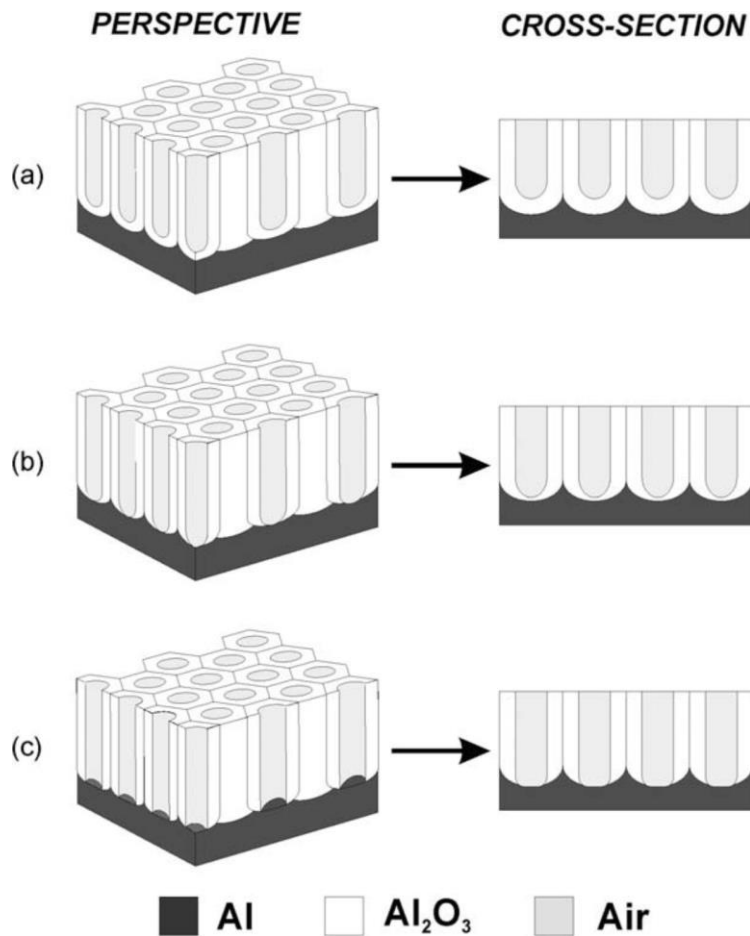
Jestliže je nutné při přípravě nanodrátů ponechat připravené AAO na hliníkovém substrátu, je potřeba tloušťku bariérové vrstvy homogenizovat. Při anodizaci mohou vzniknout jemné rozdíly ve výšce bariérové vrstvy, což pak vede k velkým fluktuacím elektrického proudu při elektrodepozici a ke vzniku velkých rozdílů mezi délkou jednotlivých nanodrátů. Vhodným postupem však lze výšku bariérové vrstvy vyrovnat na celém vzorku a dosáhnout pak téměř úplného zaplnění AAO deponovaným kovem. [26, 27, 33]

Jestliže je nutné ponechat připravené AAO na hliníkovém substrátu, přistupuje se obvykle k procesu nazývanému step down, tedy postupnému snižování proudu a napětí při druhé anodizaci. Postup se obvykle provádí při přípravě oxidické membrány v kyselině šťavelové. Nejprve se v závěru první anodizace prováděné standardně při 40 V zvýší napětí rychlostí 0,8 V/s na 120 V. Následně se připravená oxidická vrstva odleptá a druhá anodizace se provádí při 120 V. [9]

V závěru druhé anodizace se provede vlastní step down – aktuální proudová hustota se sníží na polovinu, s čímž postupně klesne na nižší hodnotu i anodizační napětí. Po ustálení hodnoty napětí se tento postup opakuje, dokud není dosaženo napětí blížící se nule (závislost proudu a napětí na čase je na Obr. 21). Podstatou těchto kroků je porušení rovnováhy při tvorbě Al_2O_3 . Při náhlém zmenšení protékajícího proudu začne na rozhraní oxidu a elektrolytu převládat rozpouštění Al_2O_3 nad jeho vznikem na rozhraní oxidu s hliníkovým substrátem – k oxidaci je poskytnuto méně hlinitých kationtů. Dochází k postupnému odstranění bariérové vrstvy. Velmi schematicky je tento proces popsán na Obr. 22. Po dokončení step downu by měla být bariérová vrstva téměř odstraněna. Její zbytky lze odleptat ve vodném roztoku 5 hm.% roztoku kyseliny fosforečné. [9]



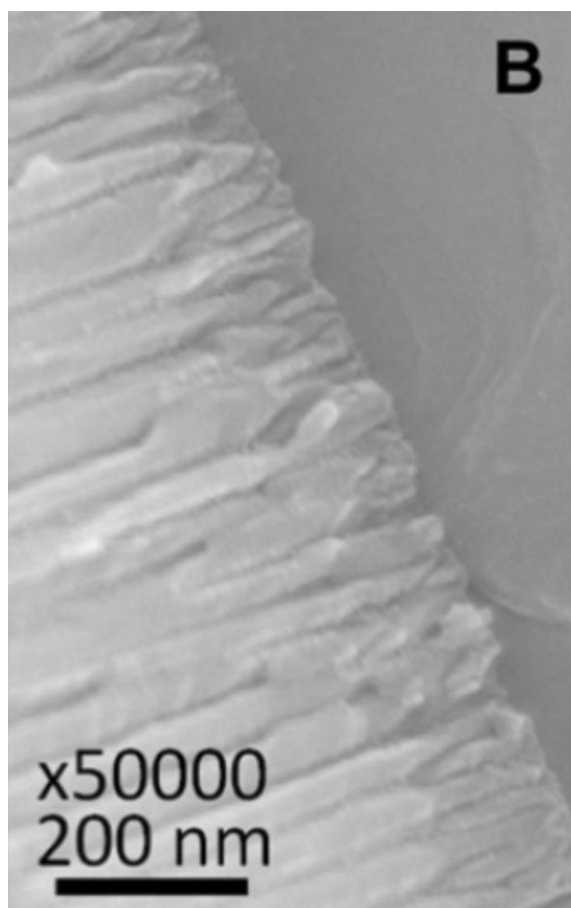
Obr. 21 Časový průběh napětí (levá svislá osa) a proudové hustoty (pravá svislá osa) step downu [9]



Obr. 22 Schematické znázornění odstranění bariérové vrstvy postupným snižováním proudu a napětí (tzv. stepdown)[9]

Popsaný postup je poměrně zdlouhavý, proto existují snahy o jeho zjednodušení či zkrácení. Ersching et al. popsali postup tzv. rychlý stepdown. První anodizace je provedena v kyselině šťavelové při napětí 40 V. Připravená vrstva je obvyklým způsobem odleptána a následně je provedena druhá anodizace opět při 40 V. V jejím závěru je anodizační napětí snižováno nejprve rychlostí 2 V/min na 30 V, poté rychlostí 1 V/min na 5 V. Toto napětí je dále udržováno ještě po dobu 10 min, dokud není ustanovena rovnováha mezi růstem Al_2O_3 a jeho rozpouštěním. Jak je z uvedeného zřejmé, při tomto postupu nedojde k odstranění bariérové vrstvy úplně – pouze se ztenčí (Obr. 23) [19]

Porovnáním spodní části pórů na schématu Obr. 22 [9] a fotografii Obr. 23 [19] je zřejmé, že schéma nepopisuje odstranění bariérové vrstvy zcela přesně. Při step downu dochází k rozvětvení spodní části pórů (vznikající póry musí mít v závislosti na snižujícím se napětí menší průměr. Zmenšují se stěny mezi póry a tím i bariérová vrstva. Je pak otázkou (i s přihlédnutím k závislostem z kapitoly 3.5.5), zda při snižování napětí skutečně dojde k úplnému odstranění bariérové vrstvy a zda tomu pomůže využití roztoku kyseliny fosforečné. Kyselina nebude odleptávat jen bariérovou vrstvu, ale i stěny mezi póry. Teoreticky by mohlo dojít k proleptání celé spodní části oxidické vrstvy, propojení pórů a v krajním případě dokonce i oddělení oxidické vrstvy od substrátu.

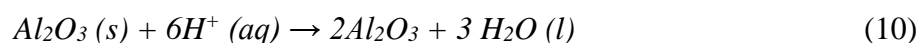


Obr. 23 Pohled na spodní část pórů s tenkou bariérovou vrstvou po rychlém snižování napětí [19]

Při anodizaci hliníku naprášeného na křemíkovém či titanovém substrátu, je odstranění bariérové vrstvy snazší. Může probíhat přímo v anodizačním elektrolytu, kdy se anodizovaný vzorek zapojí jako katoda a do obvodu se přivede napětí o velikosti 3,5 až 5 V (v tomto případě

však hrozí popraskání AAO vrstvy), případně může probíhat při stejném napětí v 0,2 M vodném roztoku KCl. Jakmile ze vzorku začnou stoupat bublinky vodíku, musí se napětí snížit na takovou hodnotu, aby se H₂ neuvolňoval. Takto se postupuje až do chvíle, kdy napětí klesne na nulu. [28, 29]

Postup je založen na lokálním snižování pH (a zvyšování koncentrace vodíkových iontů) na dnech pórů. Aplikací opačného napětí totiž migrují kationty vodíku směrem ke dnu pórů, kde tím pádem klesá pH (jako hraniční hodnota pro účinnost procesu je uváděna hodnota pH 3). Vysoká koncentrace vodíkových iontů způsobuje rozpouštění bariérové vrstvy. Jakmile je bariérová vrstva penetrována, pH na dnech pórů opět stoupne – dojde ke vzniku molekulárního vodíku. Oba kroky procesu jsou popsány v následujících rovnicích: [28]



Bohužel proces nelze aplikovat na membrány připravené přímo na hliníkovém plíšku – bariérová vrstva je v tomto případě silnější, takže proces musí být prováděn delší dobu. To pak vede k naleptávání celé membrány a její destrukci. [17]

3.7.2 Oddělení AAO od substrátu

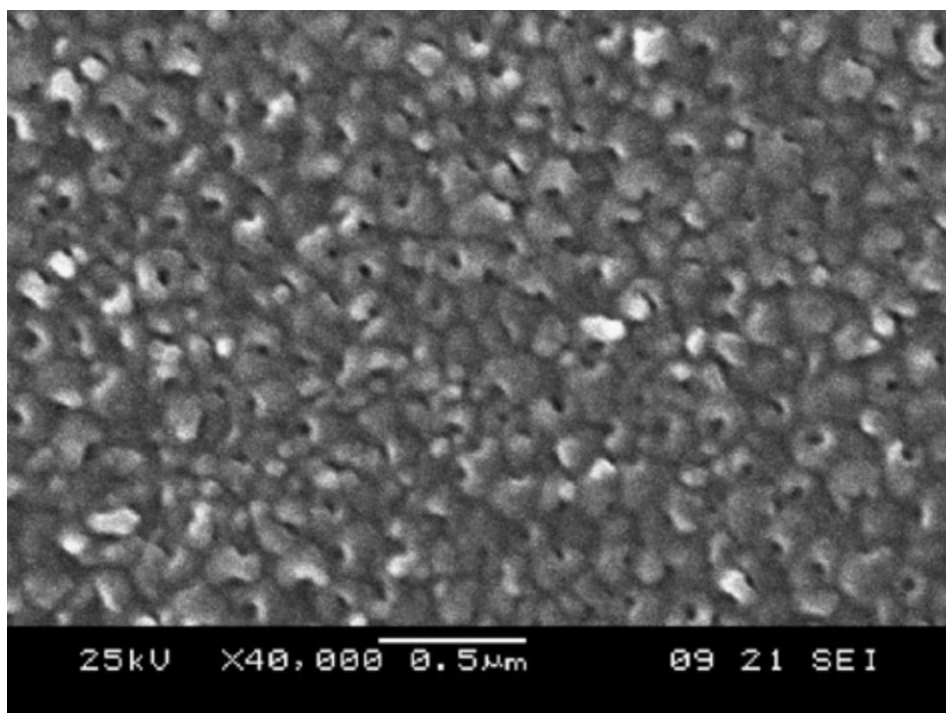
V některých případech je výhodné připravenou oxidickou vrstvu oddělit od původního materiálu a následně proleptat bariérovou vrstvu – to je vhodné zejména pro přípravu samostatných nanodrátů, případně pro použití samostatného průchozího AAO (např. jako chemického katalyzátoru či velmi jemného filtru). Problémem se ale při získání samostatného AAO stává samotná manipulace s ním. Jak již bylo zmíněno, je velmi křehký a náchylný k rozbití.

První možností, jak získat samostatné AAO, je chemické rozpuštění hliníkového substrátu ve vodném roztoku 8 hm.% CuCl₂. Tato reakce je velmi rychlá a bouřlivá a během několika málo vteřin je AAO zcela obnažen. Poté je oxidická vrstva ponořena do vodného roztoku 5 hm. % H₃PO₄, v němž dojde k proleptání bariérové vrstvy a vytvoření průchozí membrány. [30]

Další možností, jak oddělit AAO od hliníkového substrátu, je použití silného elektrického impulsu ve vhodném elektrolytu. Jako první byl popsán tento postup prováděný v roztoku HClO₄ a butadienu. Výhodou oproti předešlé metodě je oddělení AAO od substrátu i odleptání bariérové vrstvy v jednom kroku – odpadá tak jeden mezikrok, při němž by bylo nutné pracovat se samostatnou membránou. Naopak nevýhodou je nutnost odstranit butadien z AAO v acetylenu. [31], [32]

Ještě jednodušším způsobem odstranění oxidické vrstvy z hliníkového podkladu je elektrochemická metoda, která je vlastně modifikací předchozího způsobu. Jedná se o působení silného elektrického pulzu po dobu 3 s na vzorek v roztoku 70 hm. % HClO₄ a etanolu v poměru 1:1. Díky použití etanolu v elektrolytu namísto butadienu odpadá následné odstraňování velmi viskózního butadienu z pórů oxidu. Výška napětí aplikovaného impulsu by měla být přibližně shodná s anodizačním napětím. Např. po anodizaci, která probíhala při 60 V, by se napětí pulzu mělo pohybovat mezi 58 V a 70 V. Spodní strana pórů membrány oddělené od hliníku touto metodou je na Obr. 24. Je patrné, že některé póry byly skutečně při oddělení z podkladu otevřeny. Nestalo se tak však u všech pórů, což by mohlo komplikovat následnou

elektrodepozici kovu do pórů. Proto se často využívá již zmíněného 5 hm. % roztoku H_3PO_4 , který odstraní zbytky bariérové vrstvy (a současně také rozšíří póry AAO). [29,31]



Obr. 24 Spodní strana pórů po odstranění AAO z hliníkového substrátu [31]

Aby bylo poté možné do pórů nanést kov, je nutné na spodní stranu membrány nanést vodivou vrstvu. Často se toho dosahuje naprášením tenké vrstvy zlata. Díky kovové vrstvě na spodní straně substrátu se navíc také dosáhne větší odolnosti AAO proti mechanickému poškození. [29, 30, 31, 32]

3.7.3 Rozšiřování pórů

Průměr pórů vrstvy AAO je dán anodizačními podmínkami, nicméně pro následné praktické využití AAO je často potřeba použít membrány s větším průměrem pórů. Toho lze snadno docílit chemickými postupy.

První možností je ponechání vzorku v anodizačním elektrolytu a ohřátí lázně na 30°C. Zjevnou výhodou tohoto postupu je využití již používaného roztoku, nicméně rozšiřování pórů trvá řádově hodiny. [26]

Druhým způsobem je použití 5 hm. % vodného roztoku H_3PO_4 . Rozšiřování pórů (neboli pore widening) probíhá při podobných teplotách jako v případě použití anodizačního elektrolytu, tedy 35 °C, ale doba procesu je mnohem kratší – mezi 10 a 30 minutami (v závislosti na požadovaném konečném průměru či tloušťce bariérové vrstvy). Al_2O_3 je odleptáván rychlostí přibližně 8 nm/hod. Tento postup také napomáhá vyrovnání výšky bariérové vrstvy na celé ploše vzorku. [18, 30]

3.8 Elektrodepozice

Do pórů AAO lze po vhodné úpravě membrány nanášet pomocí elektrodepozice nejrůznější kovy. Jedinou podmínkou pro úspěšnou depozici je možnost vytvoření kapalného, pokud možno vodného elektrolytu. Díky jednoduchosti principu elektrodepozice je možné snadno kontrolovat délku drátů (od nanoteček až po dlouhé dráty limitované pouze výškou vrstvy AAO) i jejich chemické složení – během depozice je možné měnit používaný elektrolyt, což má uplatnění např. při výzkumu magnetických či optických vlastností materiálů.

Vzorek pro depozici je v depozičním obvodu zapojen jako katoda. Jako anoda se většinou používá buď inertní materiál (např. platina) nebo plíšek z deponovaného kovu.

3.8.1 Elektrodepozice kovu stejnosměrným proudem

V případě vodivého spojení depozičního elektrolytu a vzorku (tedy jestliže je zcela odstraněna bariérová vrstva) je možné pro depozici použít stejnosměrný elektrický proud. Proces je pak poměrně rychlý a je použita velmi jednoduchá aparatura.

Postup lze očividně použít jen po tom, co je vrstva AAO odstraněna od hliníkového substrátu a poté je na jednu její stranu naprášena vrstva kovu, případně pokud je AAO připraveno na titanovém substrátu a bariérová vrstva je pak odstraněna elektrochemicky v KCl. Jestliže by na dně pórů zůstala bariérová vrstva, proces by vůbec nefungoval. Pro depozici kovu do pórů lze použít stejnosměrný proud o poměrně nízkém napětí – mezi 0,5 V a 4 V. Délka elektrodepozice se odvíjí především od výšky AAO. Např. pro zaplnění pórů o výšce 50 μm je nutné provádět depozici po dobu 3 hodin. [30]

Postup se obvykle používá v případě, že je třeba připravit samostatné nanodráty – oxidická membrána je po depozici většinou odleptána. Kromě toho, že je proces vhodný pro výzkum nanomateriálů, je jeho využití možné i v praxi – např. při výrobě paměťových zařízení o velké kapacitě.

3.8.2 Elektrodepozice kovu pulzním proudem

V případě, že má AAO zůstat na hliníkovém substrátu (bez podkladové titanové vrstvy), k úplnému odstranění bariérové vrstvy obvykle nedojde. Tím pádem je vodivému spojení elektrolytu a vzorku zabráněno tenkou vrstvou AAO, která funguje jako izolátor. Mohlo by se tak zdát, že kvůli tomu nebude depozice v žádném případě možná. Nicméně izolační vrstva od sebe odděluje dva vodivé materiály. Soustava vzorek – elektrolyt vlastně tvoří kondenzátor, díky čemuž je možné elektrodepozici provádět. [27]

Klíčem k úspěšné depozici je především zeslabení bariérové vrstvy, aby bylo možné použít nižší napětí při depozici kovu. Zeslabování bariérové vrstvy se nejčastěji provádí postupným snižováním napětí, které bylo zmíněno v kapitole 3.7.1 a obvykle je kombinováno s rozšiřováním pórů (viz kapitola 3.7.3).

Postupem času bylo popsáno mnoho způsobů, jak pomocí střídavého či pulzního proudu nanést do pórů AAO různé kovy. Proces se postupně vyvíjel od symetrického sinusového průběhu střídavého proudu až k experimentům s pulsním proudem a nesymetrickým střídavým

proudem. Konkrétní důvody, proč je nutné velmi přesně řídit průběh depozičního proudu, byly poprvé popsány v práci [33] a podrobnější a komplexnější popis problému pak přinesla práce [27].

Pro určení parametrů depozice (tedy času a napětí jednotlivých pulzů) je nutné počítat se dvěma problémy- uzavření pórů v jejich horní části deponovaným kovem a vyčerpání kovových kationtů z elektrolytu v jednotlivých pórech. Tyto potíže se týkají především katodické části depozičních charakteristik. Základem řešení těchto problémů je Faradayův zákon v jeho integrálním tvaru (12) [27]:

$$m = \frac{MQ}{zF} = \frac{M}{zF} UC \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)\right), \quad (12)$$

kde M je molární hmotnost oxidované/redukované látky, z počet elektronů nutných k redukci kovového kationtu, F Faradayova konstanta, U napětí, C kapacita bariérové vrstvy a R je odpor izolantu.

Aby nedošlo k uzavření pórů, musí být depoziční impuls logicky menší než čas k tomu nutný. Pro určení této hraniční doby se vychází z předpokladu, že výška deponovaného kovu na povrchu AAO nesmí být větší, než je průměr pórů. Ve výpočtu tohoto času tedy hraje roli také hustota deponovaného kovu, počet pórů AAO a průměr pórů AAO. [27]

V čase nutném k vyčerpání pórů hraje roli kapacitance rozhraní mezi vnitřním povrchem pórů a elektrolytem a samozřejmě objem pórů (tedy množství elektrolytu v nich). Porovnáním těchto dvou časů vyjde najevo, že čas nutný k uzavření pórů je o řád nižší než čas nutný k vyčerpání kationtů z elektrolytu. Tím pádem je řídicím parametrem určení katodického pulzu uzavírání pórů – katodický puls musí být kratší než čas, za který se uzavřou póry deponovaným kovem. [27]

Napětí katodické části depozice musí být výrazně větší, než to, které by při anodizaci vytvořilo bariérovou vrstvu na vzorku. To znamená, že pokud aplikovaný step down končil při napětí přibližně 1 V, je vhodné použít depoziční napětí o hodnotě 10 V. [27]

Po katodické části depozice by měl následovat anodický impuls, při němž by došlo k rozpuštění mědi usazené na vnější části AAO. Na druhou stranu však nesmí dojít k rozpuštění vznikajících nanodrátů. Splnění obou požadavků je dosaženo, pokud je anodizační impuls desetkrát až čtyřicetkrát delší než ten katodický, ale zároveň je napětí tohoto pulzu asi třikrát menší. Přesný výpočet těchto parametrů vychází ze stejného principu jako určení charakteristik katodické části depozice – je třeba znát především elektrický odpor AAO, její kapacitu a geometrické rozměry oxidické vrstvy. [27]

Použitím nesymetrického střídavého proudu při depozici kovu do AAO by mělo dojít k tomu, že během katodické části se nanese kov do spodní části pórů a část ho ulpí v jejich horní části a na povrchu AAO. Následující anodický puls pak rozpustí téměř všechny kov uložený v horní části AAO (a také část vznikajících nanodrátů), čímž umožní další depozici kovu do pórů a postupný růst požadovaných nanodrátů. Jestliže však není průběh depozičního napětí správně určen a účinky obou částí depozice nejsou vyváženy, k vytvoření drátů nedojde. [27, 34]

Kromě těchto dvou pulsů opačné polaroty je také v literatuře někdy zmíněno zařazení času bez elektrického napětí, aby se vzniklé atomy kovu mohly v pórech patřičně uspořádat a vytvořit tak stabilní kovové nanodráty. [34]

3.9 Praktická aplikace kovokeramických vrstev

Oxid hlinitý sám o sobě se vyznačuje vysokou tvrdostí a odolností otěru, problém však může být s jeho křehkostí i větším měrným objemem než má samotný hliník. To může mít za následek odlupování především silnějších vrstev oxidu hlinitého od substrátu. Tento problém by v praxi mohl vyřešit právě AAO, díky jehož porézní struktuře je nebezpečí oddělení od substrátu značně eliminováno.

I porézní oxid hlinitý je však velmi křehký. Tuto negativní vlastnost by mělo zmírnit nanosení vhodného kovu do pórů AAO. Tím by vznikl v podstatě vláknový kompozit s keramickou maticí odolnější vůči případnému mechanickému působení okolí.

Vysoká teplotní stálost Al_2O_3 předurčuje AAO pro využití ve vysokoteplotních aplikacích. AAO, obzvláště pokud je zhouževnatěné nanodráty např. niklu. Nanodráty by měly být schopné účinně reagovat např. na tepelnou roztažnost základního materiálu součásti, zatímco oxid hliníku by ho chránil před vnějšími, především chemickými, vlivy.

Přestože je potenciál využití AAO jako ochranných vrstev velký, jeho praktická aplikace je poněkud komplikovaná. Především je nutné nanést dostatečně silnou homogenní vrstvu hliníku (minimálně v řádu jednotek mikrometrů) na dobře očištěný a nezoxidovaný povrch součásti. Samotná anodizace je potom poměrně snadná, důležitá je ale následná úprava vzniklého AAO a poté správné nastavení parametrů depozice kovu do pórů. Právě vyladěním jednotlivých kroků popsaného postupu se zabývá experimentální část této diplomové práce.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použitý materiál

Jako základní materiál první sady vzorků pro anodizaci byl použit hliníkový plech tloušťky 0,15 mm o čistotě 99,99+ % (VÚK čisté kovy, s.r.o.).

Další část experimentů byla prováděna na titanovém substrátu. Jako substrát byla použita titanová folie o tloušťce 0,3 mm a čistotě 99,95 % (Goodfellow). Substrát nebyl před zahájením procesu leštěn, pouze očištěn lihem. Na folii byla naprášena vrstva hliníku o čistotě 99,99 % (VÚK čisté kovy, s.r.o.). Naprašování probíhalo po dobu 30 minut a výsledný povlak dosahoval tloušťky 0,5 – 1 μm . Tato sada vzorků měla simulovat pozdější využití popisované technologie v praxi na titanových slitinách.

4.2 Úprava materiálu před anodizací

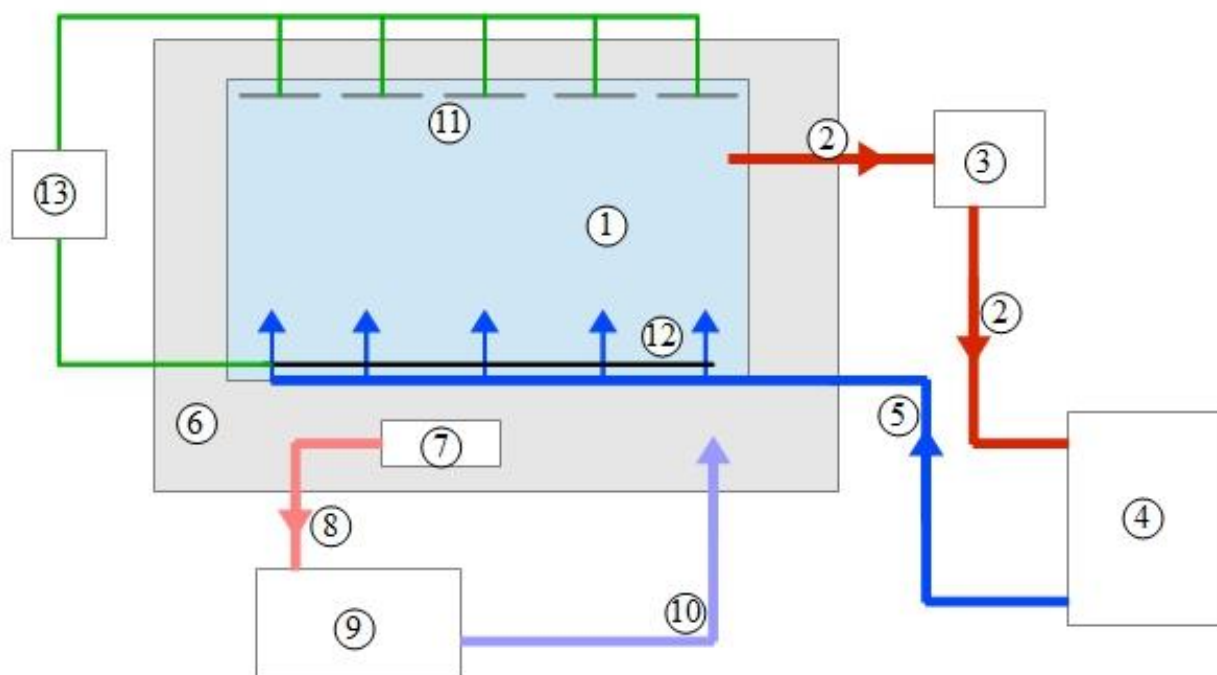
Výchozím krokem experimentů na vzorcích z hliníkového plechu bylo chemické leštění v roztoku o složení 15 dílů 68 hm.% HNO_3 a 85 dílů 85 hm.% H_3PO_4 . Leštění probíhalo při 75 °C (roztok byl ohříván ve vodní lázni) po dobu tří minut. Tento krok byl vždy prováděn na větším množství materiálu, proto těsně před samotnou anodizací bylo provedeno očištění vzorků od prachových částic v etanolu v ultrazvukové čističce.

Vzorky s naprášeným hliníkem byly před anodizací ponořeny na 10 minut do roztoku o složení 0,2 M H_3PO_4 a 0,4 M H_2CrO_4 (v poměru 1:1) ohřátém na teplotu 75 °C. Cílem tohoto kroku bylo odstranění případné oxidické vrstvy na povrchu vzorků. Chemické leštění na těchto vzorcích nemohlo být provedeno vzhledem k velmi tenké vrstvě hliníku, která by tím byla zcela odstraněna.

4.3 Anodizace

4.3.1 Anodizační aparatura

Protože je nutné při anodizaci kontrolovat teplotu elektrolytu, byla použita laboratorní aparatura s vnějším a vnitřním chladicím okruhem (Obr. 25). Vnitřní chladicí okruh navíc promíchával elektrolyt, což zabránilo vzniku bublin na anodizovaných vzorcích, a tak byly nastaveny podmínky pro homogenní anodizace po celé ploše vzorků.



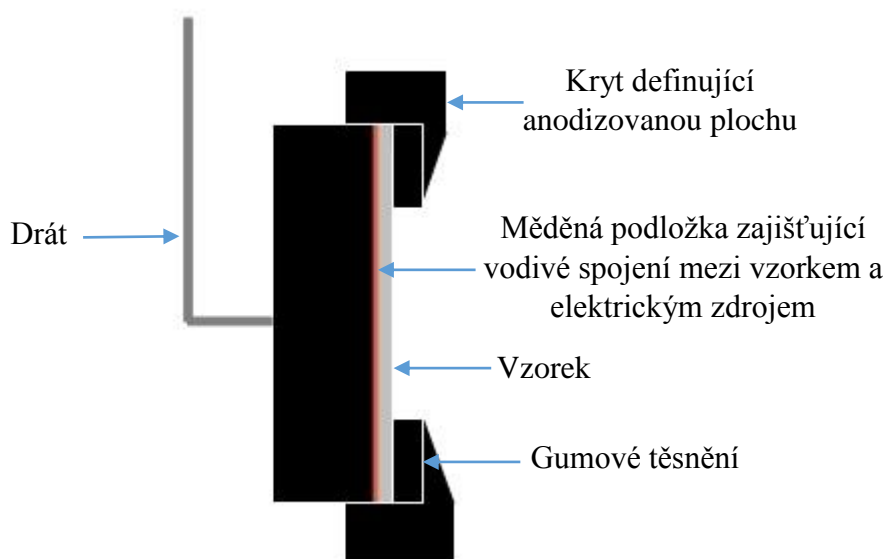
Obr. 25 Použitá anodizační aparatura

Vnitřní chladicí okruh byl tvořen nádobou s elektrolytem 1, z níž byl elektrolyt 2 odváděn čerpadlem 3 do Peltierova článku 4, kde byl elektrolyt ochlazován. Studený elektrolyt 5 byl dále přiváděn zpět do nádoby s elektrolytem.

Vnější chladicí okruh se skládal z nádoby s vodou 6, z níž ponorné čerpadlo 7 přivádělo vodu 8 do Peltierova článku 9. Chladná voda 10 byla přiváděna zpět do vnější nádoby.

Jako katoda 12 byla použita olověná folie. Anodu 11 tvořilo až pět vzorků z výše uvedeného materiálu – leštěné vysoce čisté hliníkové folie nebo titanu s naprášenou hliníkovou vrstvou). Anoda a katoda byly připojeny ke zdroji proudu a napětí 13 BK Precision 9122A. Zdroj byl kontrolován počítačovým softwarem PV911.

Vzorky byly upevněny v držáku, jehož podélný řez je schematicky zobrazen na Obr. 26. Díky tomu anodizace probíhala pouze na čelní straně vzorku a na přesně definované ploše. Při depozici kovu byl použit stejný držák s gumovým těsněním o menším vnitřním průměru, aby byl kov s jistotou deponován pouze na oblast vzorku s AAO.

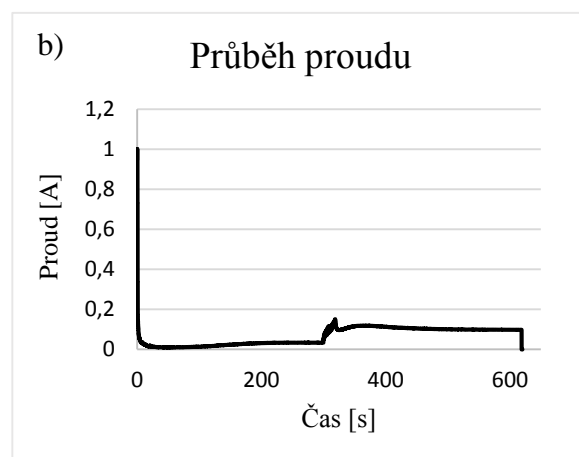
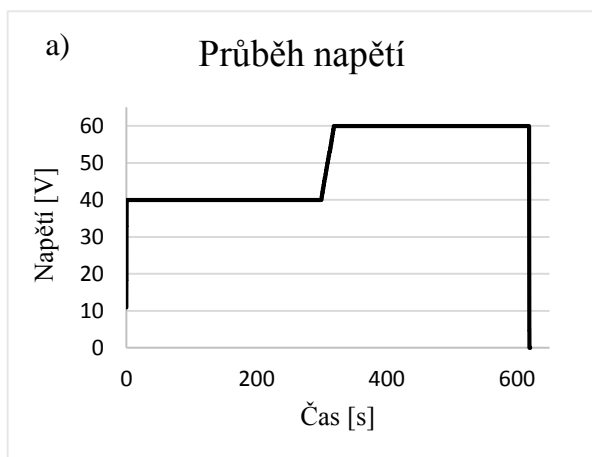


Obr. 26 Držák vzorků

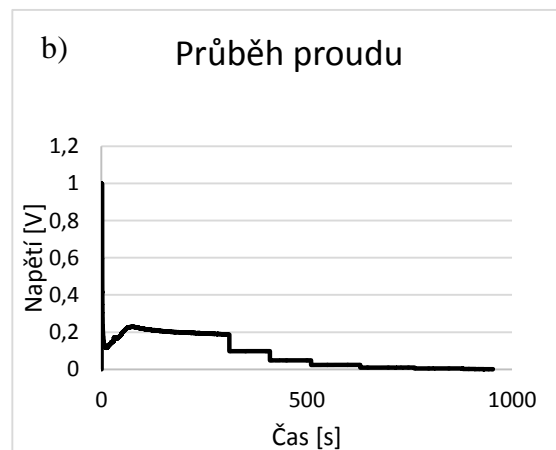
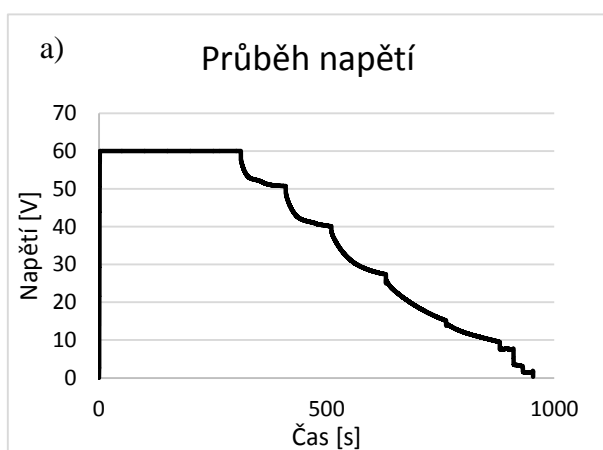
4.3.2 Anodizace hliníkové folie

Anodizace probíhala v 0,2 M roztoku kyseliny šťavelové při teplotě 10 °C. Na hliníkové folie byly aplikovány dva způsoby anodizace.

Při metodě I probíhala první anodizace při napětí 40 V po dobu 5 minut. Následně bylo napětí zvyšováno rychlostí 1 V/s na hodnotu 60 V, na níž anodizace pokračovala dalších pět minut. Pak byla anodizace ukončena. Vzniklá oxidická vrstva byla odleptána. Leptání probíhalo v roztoku 0,2 M H_3PO_4 a 0,4 M H_2CrO_4 (v poměru 1:1) při teplotě 75 °C po dobu 15 minut. Druhá anodizace trvala 5 minut při napětí 60 V. Následně byl aplikován proces postupného snižování proudu a napětí neboli step downu. Aktuální hodnota protékajícího proudu byla snížena na polovinu a díky tomu začalo klesat i napětí. Tento postup byl opakován, dokud velikost napětí nedosáhla přibližně 1 V. Průběh proudu a napětí během první a druhé anodizace je na Obr. 27, respektive Obr. 28.

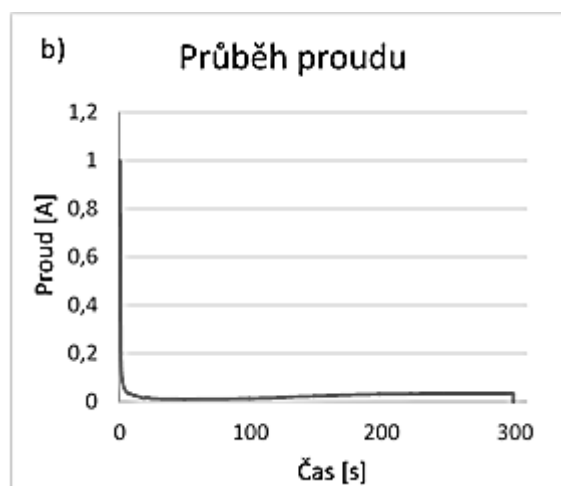
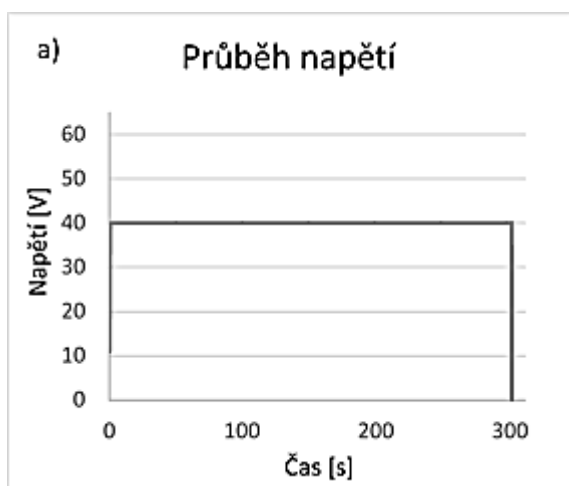


Obr. 27 Průběh a) napětí, b) proudu při první anodizaci hliníkové folie metodou I

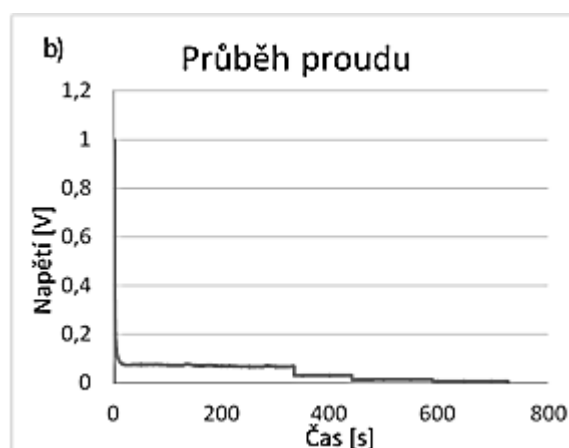
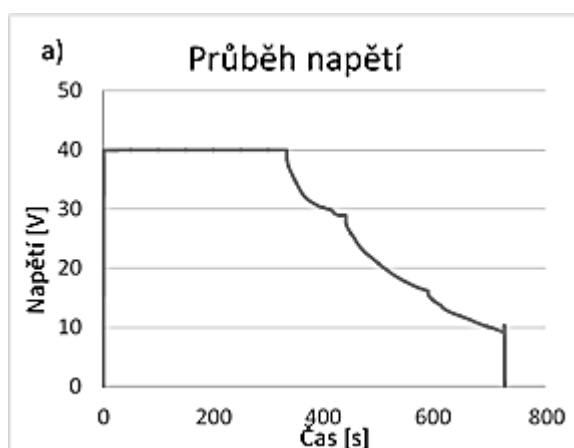


Obr. 28 Průběh a) napětí, b) proudu při druhé anodizaci hliníkové folie a navazujícím postupném snižování proudu a napětí během metody I

U metody II byl proces anodizace značně zjednodušen. První anodizace probíhala po dobu 5 minut při napětí 40 V. Připravená oxidická vrstva pak byla odleptána stejným způsobem jako v metodě I. Následná druhá anodizace trvala 5 minut při napětí 40 V a poté byl proveden proces postupného snižování proudu a napětí jako v metodě I, ovšem pouze do velikosti napětí 10 V. Tento postup zkrátil dobu přípravy vzorků přibližně o 10 minut. Průběh proudu a napětí během první anodizace je na Obr. 29, charakteristiky druhé anodizace a navazujícího step downu jsou na Obr. 30.



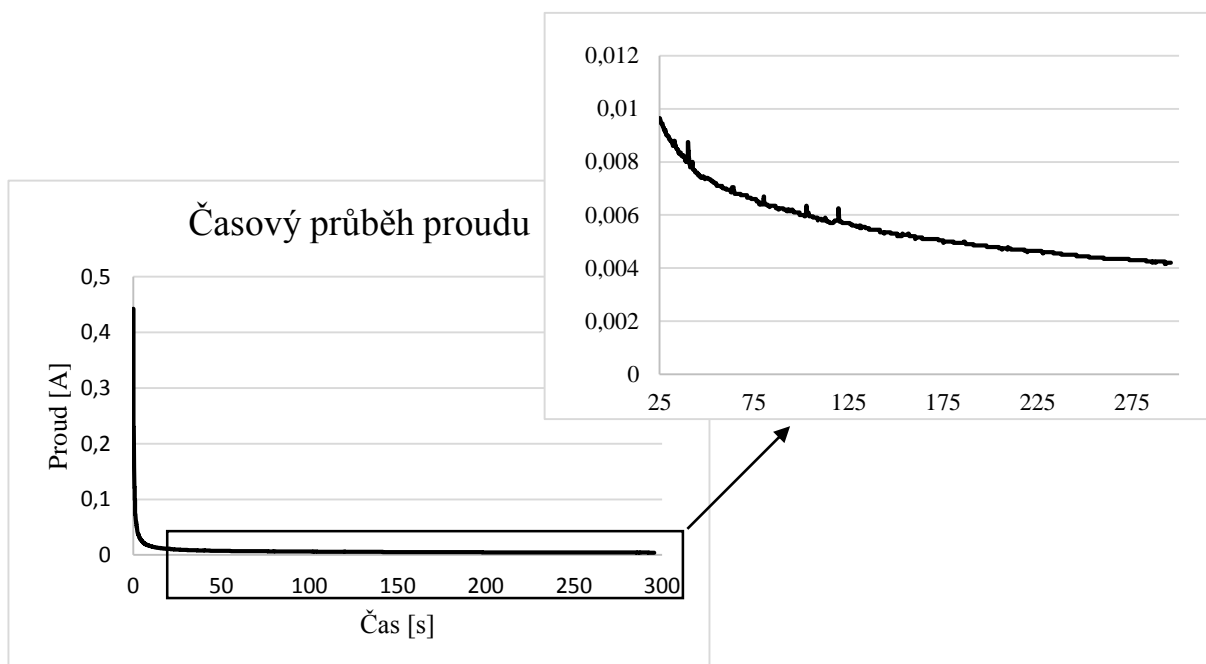
Obr. 29 Průběh a) napětí, b) proudu při první anodizaci hliníkového substrátu metodou II



Obr. 30 Průběh a) napětí, b) proudu při druhé anodizaci a navazujícím step downu na hliníkovém substrátu metodou II

4.3.3 Anodizace hliníku na titanovém substrátu

Vzorky tvořené naprášením hliníku na titanový substrát byly anodizovány pouze jednou při konstantním napětí 40 V. Počáteční průběh protékajícího proudu byl stejný jako v případě klasické hliníkové folie, ale přibližně po 1 minutě docházelo k postupnému poklesu protékajícího proudu, který pokračoval dál až po ukončení anodizace. Průběh proudu v čase je na Obr. 31.



Obr. 31 Průběh proudu v čase při anodizaci hliníku na titanovém substrátu

4.4 Úprava vzorků po anodizaci

Po anodizaci bylo na oxidickou vrstvu aplikováno chemické rozšiřování pórů, které bylo prováděno v 5 hm.% roztoku H_3PO_4 ohřátém na $35\text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky připravené na hliníkovém substrátu byly do roztoku ponořeny na 15 minut s cílem zvětšit průměr pórů a zeslabit bariérovou vrstvu.

Vzorky připravené na titanovém substrátu s naprášeným hliníkem byly do roztoku ponořeny na 20 minut především za účelem úplného odstranění bariérové vrstvy. Rozpuštění bariérové vrstvy se očekávalo i s ohledem na práci [17], v níž docházelo k proleptání uzavřených pórů v místech kovových nečistot v použitém základním materiálu.

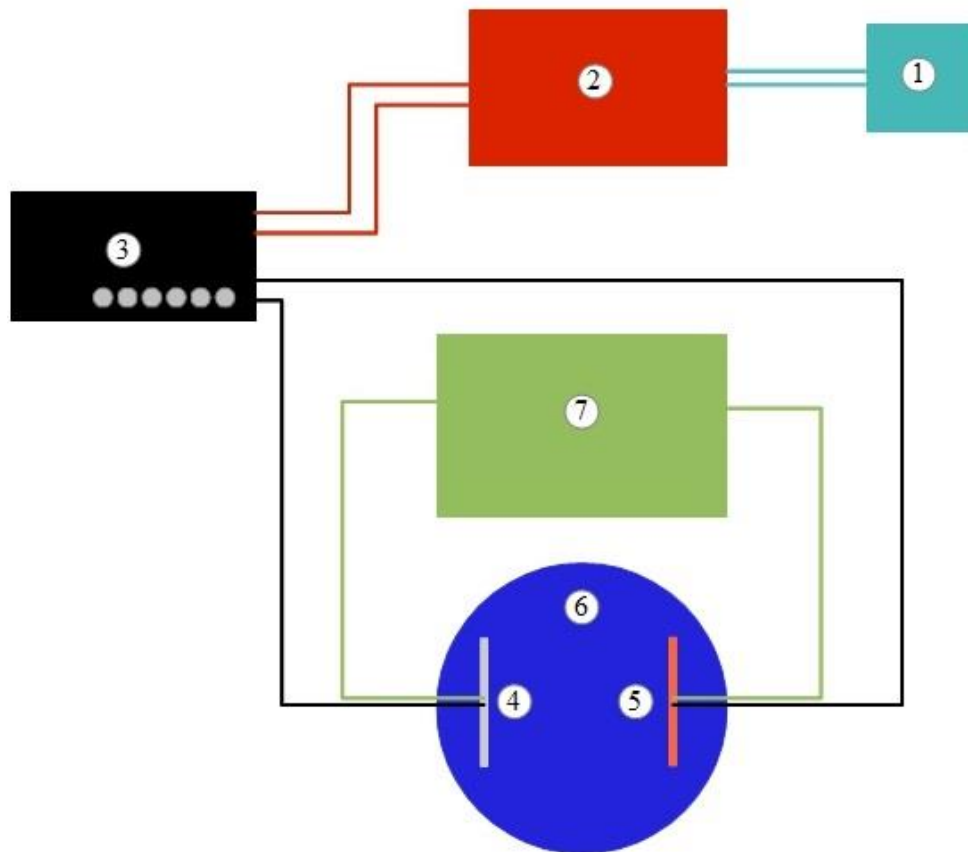
4.5 Depozice kovu

4.5.1 AAO na hliníkové folii

Cílem elektrodepozice bylo nanesení mědi do pórů AAO. Depozice probíhala v roztoku o složení $200\text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ a $20\text{ g H}_2\text{SO}_4$ na $1\text{ l H}_2\text{O}$. Depozice probíhala na obou sadách vzorků – na sadě připravené metodou I i metodou II.

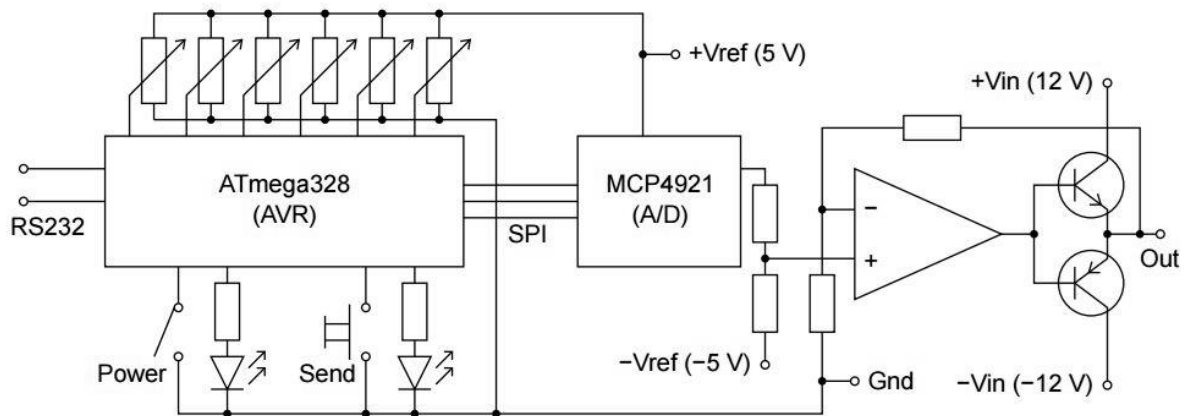
V první fázi experimentů byl jako zdroj depozičního proudu a napětí používán signálový generátor a lineární zesilovač výkonu umožňující průchod proudu přes depoziční lázeň. Vzhledem k problémům s přesností depozičních parametrů byl původní zdroj nahrazen aparaturou s jednoúčelovým elektronickým regulátorem, na němž bylo možné přímo nastavit

parametry depozice. Parametry depozice (průběh pracovní periody) byly nastavovány prostřednictvím potenciometrů, z nichž mikroprocesor snímal změny odporu a na základě nich generoval požadovaný signál. Parametry depozice byly kontrolovány na připojeném osciloskopu. Schéma konečné depoziční aparatury je na Obr. 32, na Obr. 33 je schéma elektronického regulátoru.



Obr. 32 Schéma depoziční aparatury

Napětí ze zdroje 1 bylo přiváděno do transformátoru 2 a odtud do elektronického regulátoru 3 (jeho schéma je na Obr. 33). Poté bylo napětí přivedeno na vzorek 4 (zapojený jako katoda) a měděnou anodu 5 ponořenou v nádobě s elektrolytem 6. Napětí na elektrodách bylo snímáno osciloskopem 7.



Obr. 33 Schéma elektronického regulátoru (číslo 3 na Obr. 32).

Před prováděním experimentů byl nejprve proveden zjednodušený výpočet (rovnice (13) až (19)), pomocí něhož byla stanovena minimální délka nanodrátů, jež by měly vzniknout při elektrochemické depozici mědi. Výpočet vycházel z předpokladu, že všechny ionty přítomné v elektrolytu, kterým je naplněn pór, budou rekombinovány a budou se podílet na vytvoření drátu. Tímto výpočtem také byl potvrzen předpoklad, že k naplnění celých pórů mědi je nutné neustále do pórů dodávat nové ionty.

Objem 1 drátu: průměr $d \cong 70 \text{ nm}$, výška $h \cong 150 \text{ nm}$

$$\rightarrow V_d = S \cdot h = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h = \frac{\pi \cdot (70 \cdot 10^{-9})^2}{4} \cdot 150 \cdot 10^{-9} = 5,77 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \quad (13)$$

Objem 1 atomu Cu: poloměr $r_a = 132 \text{ pm} = 1,32 \cdot 10^{-10}$

Objem elementární buňky Cu: $r_a = \frac{a\sqrt{2}}{4} \rightarrow a = \sqrt{2} \cdot 2r = 3,734 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3$

$$\rightarrow V_{FCC} = a^3 = 5,204 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \quad (14)$$

Počet atomů v 1 drátu: $N_{FCC} = \frac{V_d}{V_{FCC}} = 1,109 \cdot 10^7 \text{ buněk}$

$$\rightarrow N_{Cu} = N_{FCC} \cdot 4 = 4,435 \cdot 10^7 \text{ atomů Cu} \quad (15)$$

Počet iontů Cu^{2+} v roztoku:

$$M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) = 249,682 \quad A_r(\text{Cu}) = 63,546$$

$$\text{v 1 l roztoku} \dots\dots\dots 200 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \quad (16)$$

$$\text{ve 200 g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \dots\dots 50,9 \text{ g Cu}$$

\rightarrow objem roztoku v 1 póru (průměr $d \cong 70 \text{ nm}$, výška $h_p \cong 3 \mu\text{m} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$):

$$V_p = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h_p = 1,15 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 = 1,15 \cdot 10^{-17} \text{ l} \quad (17)$$

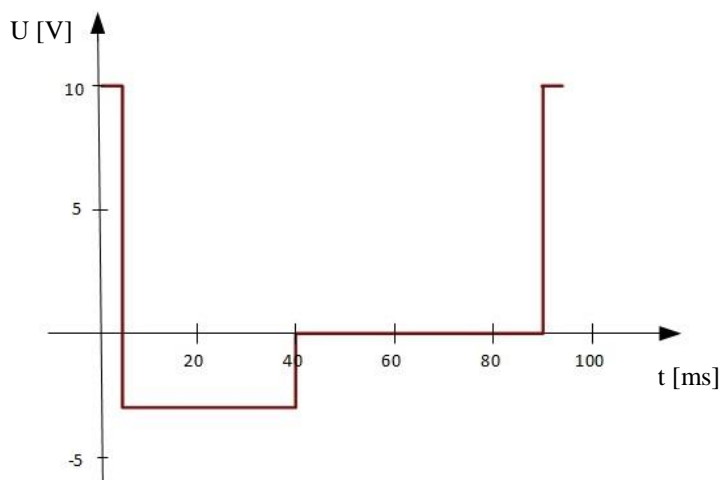
$$\text{v 1 l roztoku} \dots\dots\dots 50,9 \text{ g Cu}^{2+} \quad (18)$$

$$\text{v } 1,15 \cdot 10^{-17} \text{ l roztoku} \dots\dots 58,535 \cdot 10^{-17} \text{ g Cu}^{2+}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow 63,546 \text{ g Cu} &\dots\dots\dots 6,022 \cdot 10^{23} \text{ iontů Cu}^{2+} \\ 58,535 \cdot 10^{-17} \text{ g Cu} &\dots\dots\dots 5,55 \cdot 10^6 \text{ iontů Cu}^{2+} \end{aligned} \quad (19)$$

Z výpočtů vyplývá, že v pórech je přítomna na počátku depozice přibližně osmina iontů potřebných k zaplnění pórů (toto množství odpovídá délce nanodrátů 375 nm při výšce AAO 3 μ , což koresponduje s výsledky depozice práce [[17]). Je proto nutné zajistit migraci dalších kationtů mědi do pórů. Díky vznikajícímu koncentračnímu gradientu by tento proces měl být zajištěn difuzí během části depoziční periody bez aplikovaného napětí. Během této doby by mělo také docházet k vyrovnání potenciálu uvnitř celé struktury.

V souladu s literaturou [27] bylo řídicím parametrem depozice napětí. Pracovní perioda obsahovala depoziční část o velikosti 10 V, vybíjecí část o velikosti – 3 V a část s nulovým napětím. Při stanovování ideálního průběhu napětí pro depozici mědi do pórů bylo vyzkoušeno několik typů pracovních period. Doba depoziční části pracovní periody se pohybovala mezi 1 ms a 4 ms, vybíjecí část trvala od 9 ms do 36 ms a část periody bez napětí byla stanovena na 50 ms. Příklad průběhu napětí v čase je na Obr. 34, kde je depoziční část periody dlouhá 4 ms, vybíjecí část trvá 36 ms a doba bez napětí je dlouhá 50 ms.



Obr. 34 Příklad průběhu napětí v čase při depozici mědi

4.5.2 AAO na titanovém substrátu

Vzhledem k předpokladu úplného odstranění bariérové vrstvy v předchozím kroku byl pro depozici použit stejnosměrný proud a napětí 1 V, které bylo řídicím parametrem depozice. Také byl testován pulzní proud s napětím o průběhu 1 V po dobu 1 s a 0 V po dobu 1 s.

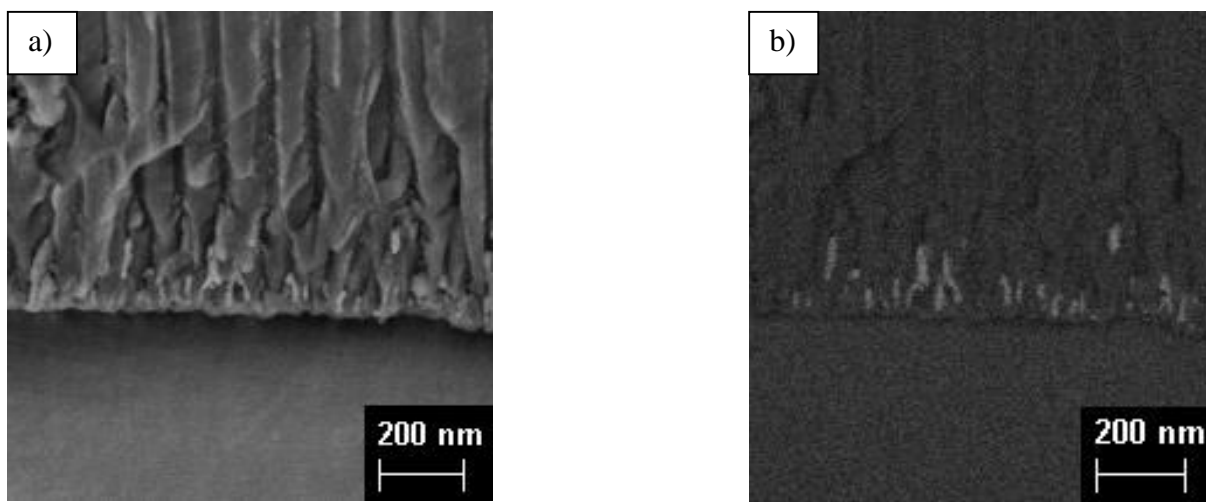
4.6 Pozorování a dokumentace

Vzorky byly pozorovány a dokumentovány na skenovacím elektronovém mikroskopu Ultra+, ZEISS, Německo. Pozorování bylo komplikováno velmi jemnou strukturou a přítomností keramického i kovového materiálu.

Keramické materiály jsou nevodivé a při standartních urychlovacích napětích (10 až 20 kV) mají tendenci se nabíjet, čímž dochází ke zkreslení a deformaci obrazu. Proto se na ně obvykle nanáší tenká vrstva zlata či uhlíku, která povrch vzorku zvodiví a umožní tak pozorování. V tomto případě však postup nebyl možný, protože by mohlo dojít ke skrytí detailů připravené struktury. Navíc by byla ztížena či znemožněna detekce nanodráťů ve struktuře.

Proto bylo urychlovací napětí sníženo na 2 kV. Díky tomu dopadá na povrch vzorku mnohem méně elektronů, jejichž množství nestačí k nabití povrchu vzorku. Na druhou stranu je však výrazně zeslaben výstupní signál.

Při pozorování AAO s deponovanou mědí bylo zjištěno, že při použití sekundárních elektronů není vždy možné rozlišit v porézni struktuře nanodráty. Tento problém se vyskytoval především při pozorování spodních („rozvětvených“) částí pórů při menších zvětšeních, kdy velmi tenké nanodráty mohly být zaměněny za lomovou plochu AAO. Pozorování prostřednictvím sekundárních elektronů také zkreslovalo vyhodnocení míry zaplnění pórů. Proto byly pro pozorování a dokumentaci použity také zpětně odražené elektrony, které v závislosti na atomovém čísle zobrazily strukturu v různých odstínech šedé. Rozdíl mezi oběma způsoby pozorování je na Obr. 35.



Obr. 35 Rozdíl ve viditelnosti velmi krátkých nanodráťů při zvětšení 20 000x při pozorování a) sekundárními elektrony, b) zpětně odraženými elektrony

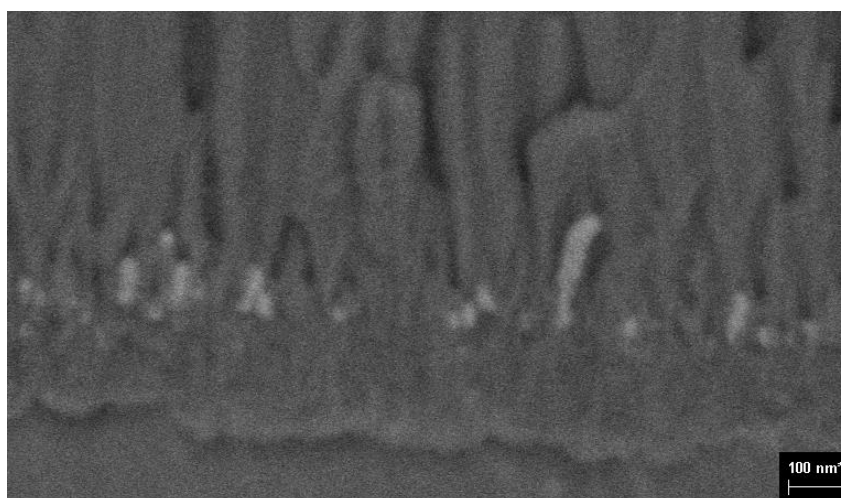
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Anodizace

5.1.1 Anodizace hliníkové folie

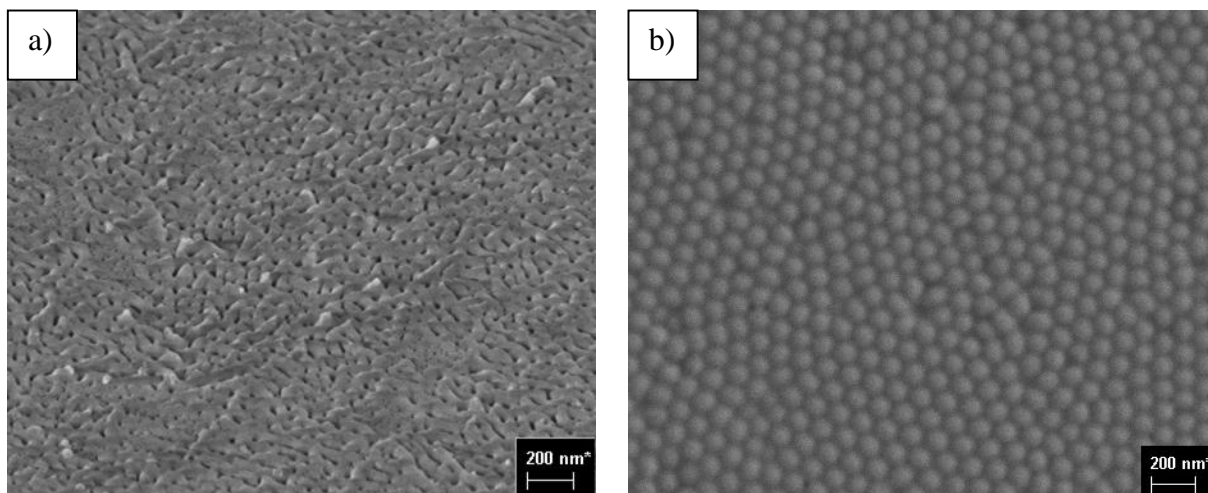
Technologie přípravy oxidické vrstvy na hliníkovém plíšku byla zcela zvládnuta v předchozí bakalářské práci [17], na niž tato diplomová práce navazuje. V této práci bylo cílem sladit metodu přípravy AAO s parametry elektrodepozice mědi do pórů.

Nejdůležitějším krokem byla úprava procesu postupného snižování proudu a napětí, které bezprostředně navazovalo na druhou anodizaci. Doba, při níž docházelo k ustalování napětí po snížení proudu, musela být zkrácena z přibližně 300 s na 90 až 120 s. Při velmi dlouhých ustalovacích časech vznikaly ve spodní části AAO póry s příliš malým průměrem, což komplikovalo následnou depozici mědi. Kov se ukládal do pórů s větším průměrem, tedy poměrně vysoko nad rozhraním AAO a základního materiálu (viz Obr. 36) a nebylo možné dosáhnout rovnoměrného zaplnění pórů mědí.



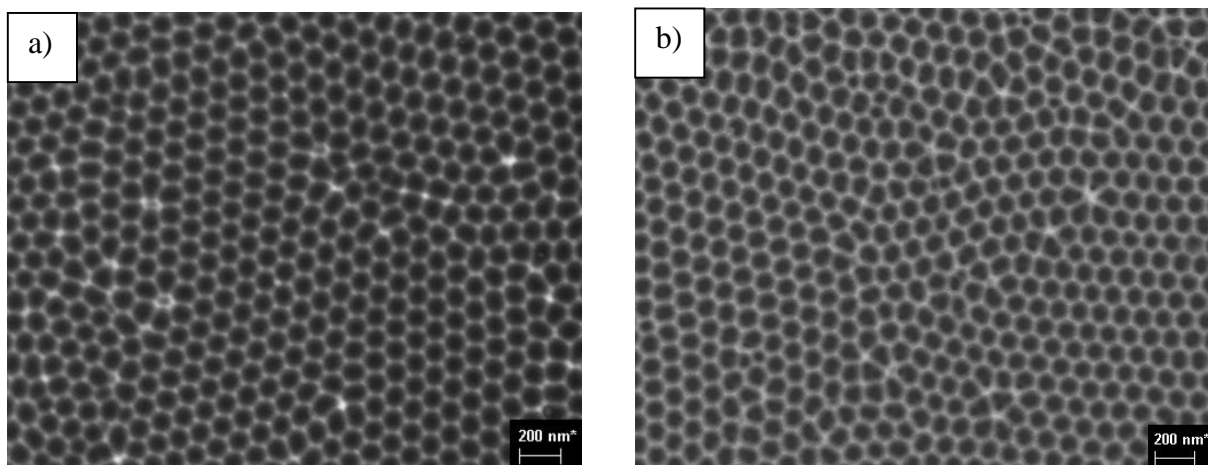
Obr. 36 Tvorba nanodrátů nad velmi jemnou strukturou ve spodní části AAO

Kromě samotné optimalizace procesu pro depozici kovu byly také provedeny experimenty s velmi dlouhou anodizací. Cílem bylo potvrdit hypotézu o postupném samsopřádávání pórů a tvorbě reliéfu na hliníkovém substrátu během anodizace, který uspořádávání pórů během další anodizace podporuje. Na Obr. 37 je pohled shora a zdola na membránu připravenou anodizací po dobu 4 h (bez následného pore wideningu). Je zřejmé, že vznikající póry se během anodizace postupně uspořádávají a dvoustupňová anodizace má své opodstatnění.



Obr. 37 Pohled a) shora, b) zdola na AAO připravené velmi dlouhou anodizací. Je patrný velký rozdíl mezi téměř neuspořádaným povrchem a uspořádanou strukturou ve spodní části membrány.

Reliéfu spodní části AAO odpovídal také povrch hliníkového substrátu (Obr. 38 a)) Na něm byla provedena druhá anodizace trvající 5 h, výsledná struktura AAO je na Obr. 38 b) (AAO je po chemickém pore wideningu). Z obou obrázků je patrné, že výsledná struktura AAO výrazně koresponduje s reliéfem na povrchu hliníkového substrátu.

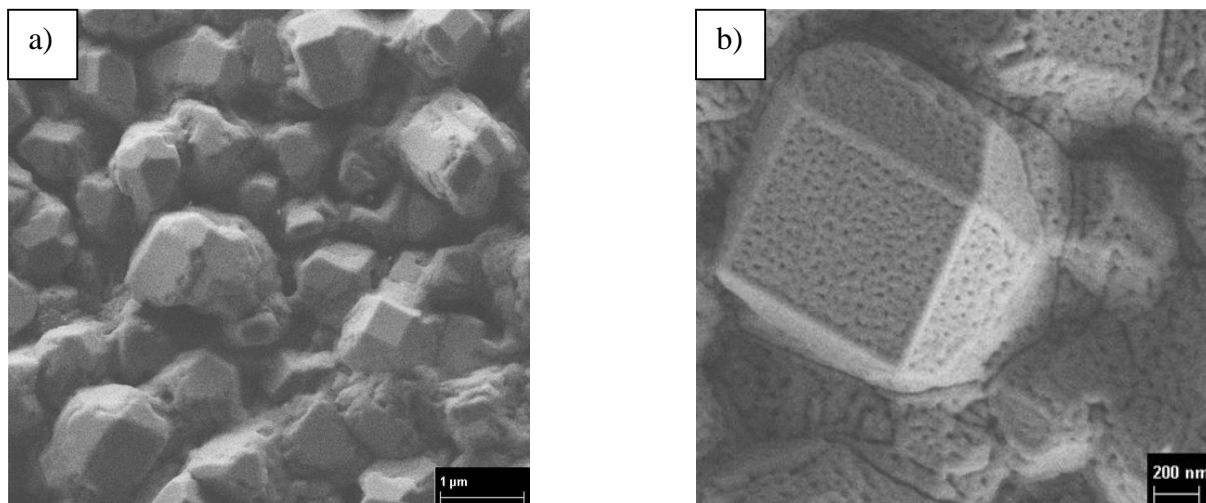


Obr. 38 a) Jemný reliéf na povrchu hliníkového substrátu po odleptání oxidické vrstvy po první anodizaci. b) Pohled shora na strukturu AAO, která svým uspořádáním koresponduje s povrchem hliníkového substrátu po první anodizaci.

5.1.2 Anodizace hliníku na titanovém substrátu

Vzhledem k neupravenému povrchu titanového substrátu nebylo možné očekávat tvorbu výrazněji uspořádané struktury. Povrch těchto vzorků byl v porovnání s průměrem pórů AAO velmi členitý a vznikající oxid kopíroval tento reliéf. Povrch vzorků před a po anodizaci je na Obr. 39.

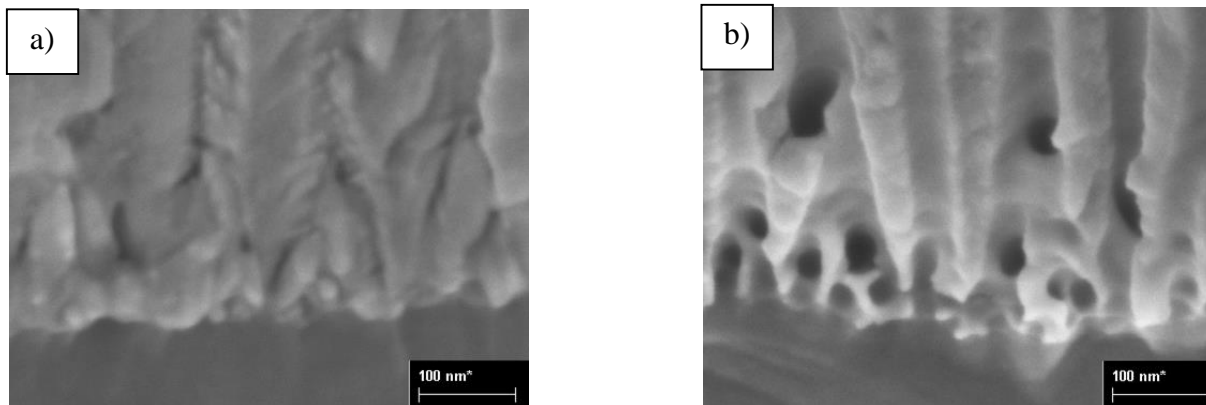
Je zřejmé, že v podstatě docházelo k anodizaci jednotlivých částic hliníku. Póry byly orientovány kolmo k lokálnímu povrchu, proto se nedalo očekávat souvislé propojení pórů AAO s titanovým substrátem.



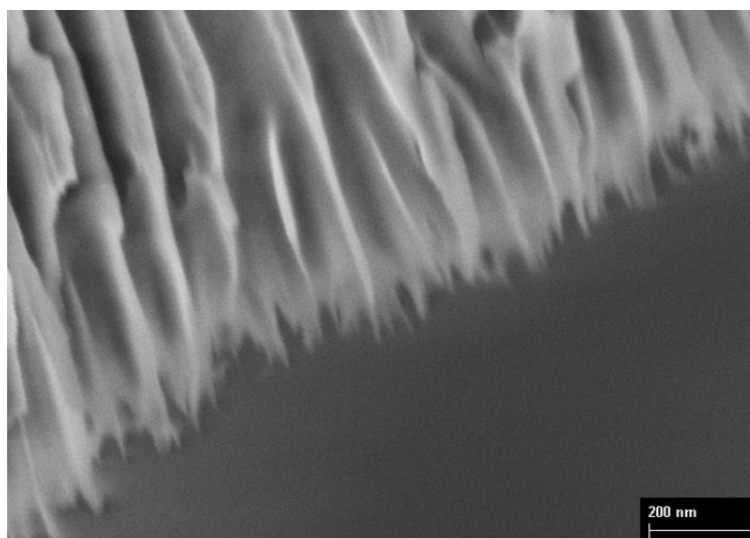
Obr. 39 a) Hliník nanesený na titanovém substrátu, b) anodizovaný hliník na titanovém substrátu

5.2 Úprava oxidické vrstvy před depozicí

Chemickým pore wideningem bylo dosaženo zvětšení průměru pórů AAO při zachování jejich mezipórové vzdálenosti. U vzorků na hliníkovém substrátu byla navíc výrazně zeslabena bariérová vrstva, jejíž tloušťka klesla z přibližně 10 nm na asi 2 nm, což je vidět na Obr. 40 (vzorek s provedeným step downem do 1 V). Bariérová vrstva však nebyla odstraněna úplně. Jestliže pore widening probíhal delší dobu, rozpustily se kromě bariérové vrstvy i stěny mezi póry, což mělo za následek oddělení oxidické vrstvy od hliníkového substrátu. Taková struktura je na Obr. 41.



Obr. 40 Spodní část pórů a) před, b) po chemickém pore wideningu



Obr. 41 Přepletaná spodní část pórů po chemickém pore wideningu. Membrána se samovolně oddělila od hliníkového substrátu.

Chemický pore widening prováděný na vzorcích na titanovém substrátu měl zcela odleptat bariérovou vrstvu AAO při zachování zbytku struktury. V tomto případě se předpokládalo, že bude bariérová vrstva odleptána, aniž by došlo k narušení zbytku struktury. Důležité proto bylo stanovení ideální délky pore wideningu.

5.3 Depozice kovu

5.3.1 AAO na hliníkové folii

V první fázi experimentů bylo testováno velké množství různých způsobů depozice kovu do pórů. Bylo stanoveno šest různých parametrů, které měly ovlivňovat úspěšnost depozice. Experimenty vycházely z průběhu depozice na Obr. 34 a při testování různých parametrů depozice byl měněn vždy pouze jeden z nich, aby bylo možné rozlišit vlivy jednotlivých charakteristik. Přehled provedených experimentů je v Tab. 5. (Vysvětlivky: 2. anodizace – doba trvání 2. anodizace před step downem, SD – konečná hodnota napětí step downu, Pauza –

prodleva po dokončení přípravy AAO, Depozice – délka depoziční části pracovní periody, Vybíjení – délka vybíjecí části pracovní periody, Pauza – délka části pracovní periody bez napětí, Doba depozice – celkový čas depozice mědi, Zaplnění – procentuálně vyjádřené množství porů zaplněných nanodráty.)

Vzorky byly vyhodnocovány na lomu, což znamená, že část drátů mohla zůstat v druhé polovině membrány. Proto uvedená čísla nejsou zcela přesná a proto jsou zeleně (jakožto úspěšné) vyznačeny i ty postupy, na nichž bylo vyhodnoceno pouze pětiprocentní zaplnění.

2. anodizace [min]	SD [V]	Pauza po PW	Depozice [ms]	Vybíjení [ms]	Pauza [ms]	Doba depozice [min]	Zaplnění [%]
5	1,3	ne	4	36	50	10	69
5	1,3	ne	4	36	50	10	66
5	1,3	ne	4	36	50	10	0
5	1,3	ne	4	36	50	10	0
5	1,3	ne	4	36	50	10	0
5	9	3h	4	36	50	5	24
5	9	3h	4	36	50	10	69
5	9	3h	4	36	50	10	60
5	9	3h	4	36	50	20	76
5	9	3h	4	36	50	30	44
5	1,6	ne	4	36	50	20	85
5	1,6	1 den	4	36	50	20	18
5	1,6	1 den	4	36	50	30	9
5	1,6	1 den	4	36	80	20	82
5	1,6	1 den	4	36	80	30	0
5	1,7	ne	4	36	50	20	0
5	1,7	ne	4	18	50	20	4
5	1,7	ne	4	18	50	20	33
5	1,7	ne	4	0	50	20	0
5	1,1	2 dny	4	36	50	20	0
5	1,1	2 dny	4	36	50	20	0
5	1,1	2 dny	4	36	50	20	0
5	1,1	2 dny	4	36	50	20	4
5	1	ne	4	36	50	20	62
5	1	ne	2	36	50	10	59
5	1	ne	2	36	50	20	25
5	1	ne	1	36	50	10	2
5	1	ne	1	36	50	20	0
2	0,8	ne	4	36	50	10	0
2	0,8	ne	4	36	50	10	4
2	0,8	ne	4	36	50	20	44
2	0,8	ne	4	36	50	20	5

Tab. 5 Přehled připravených vzorků v první fázi experimentů

Protože z uvedených dat nebylo možné jednoznačně určit důležité parametry, které úspěch depozice mohou ovlivňovat, bylo přikročeno k rozdělení přípravy AAO na metodu I a II (viz kapitola 4.3.2) a ke statistickému zpracování dat metodou DOE (z anglického design of experiments).

Jedná se o metodu provádění plánovaných experimentů. Prostřednictvím testování různých hodnot parametrů experimentu ohodnotit jakost systému (pracovního postupu). Díky systematickému plánování experimentů by mělo dojít k časové úspoře během experimentů, ke snížení celkového počtu připravených vzorků a efektivnějšímu vyhodnocení vlivu jednotlivých parametrů přípravy vzorků. [35]

Metodou DOE byly testovány vzorky připravené na hliníkové folii metodou I (viz kapitola 4.3.2). Jakožto podstatné parametry přípravy AAO a depozice byly stanoveny konečné hodnoty napětí při step downu, případná prodleva mezi dokončením přípravy AAO a depozicí, délky depoziční a vybíjecí části pracovní periody a celková doba depozice. Byly stanoveny hraniční hodnoty každého parametru, jejich podstatné kombinace (tím byl redukován velmi vysoký počáteční počet experimentů) a vybrané experimenty byly poté provedeny. Výstupem experimentů bylo procentuální zaplnění pórů. Jeho prostřednictvím pak měla být určena důležitost jednotlivých parametrů pro úspěšné provedení depozice.

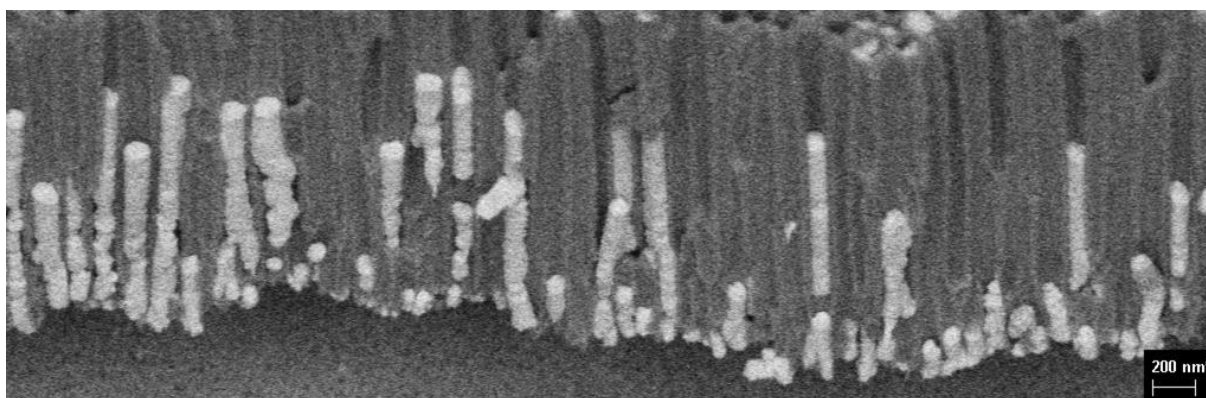
Výsledky těchto experimentů jsou v Tab. 6 (vysvětlivky: SD – konečná hodnota napětí step downu, Pauza po PW – prodleva po dokončení přípravy AAO, Depozice – délka depoziční části periody, Vybíjení – délka vybíjecí části periody, Doba depozice – celkový čas depozice mědi, Zaplnění – procentuálně vyjádřené množství pórů zaplněných nanodráty). Část periody bez napětí byla vždy 50 ms.

Číslo vzorku	Pauza po		Depozice [ms]	Vybíjení [ms]	Doba depozice [min]	Zaplnění [%]
	SD [V]	PW [dny]				
1	1	0	1	36	10	2
2	1	1	1	9	10	0
3	1,2	0	1	9	10	1
4	1,7	1	1	36	10	0
5	0,7	0	1	9	30	1
6	1	1	1	36	30	5
7	1,2	0	1	36	30	0
8	1,2	1	1	9	30	20
9	0,7	0	4	9	10	5
10	0,7	1	4	36	10	20
11	1,3	0	4	36	10	70
12	1,2	1	4	9	10	0
13	0,7	0	4	36	30	5
14	0,7	1	1	36	30	1
15	1,2	0	4	9	30	0
16	1,6	1	4	36	30	10
17	1	0,5	2,5	22,5	20	0
18	1,7	0,5	2,5	22,5	20	0

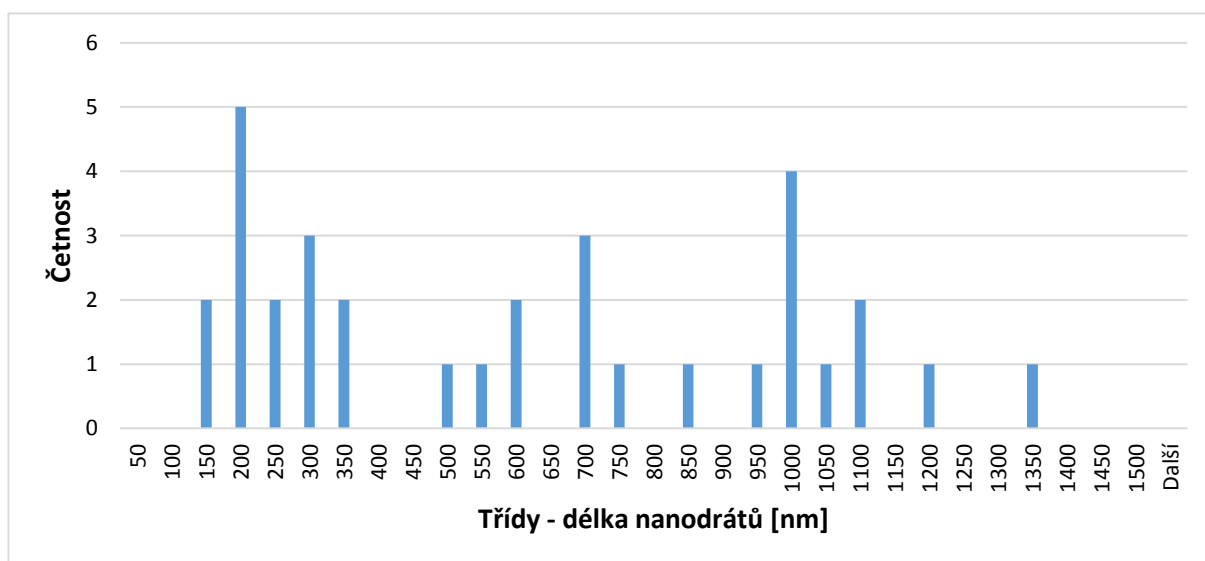
Tab. 6 Statistika provedených experimentů na první sadě vzorků

Ze zvýrazněných polí v Tab. 6 je patrné, že pro depozici je klíčová především depoziční část pracovní periody o době trvání 4 ms a vybíjecí část pracovní periody 36 ms. Vhodnější pro depozici byly vzorky, při jejichž přípravě byl step down proveden spíše k nižším hodnotám (pod 1,1 V). Nicméně při bližším prozkoumání tabulky se zdá, že vzájemné kombinace těchto parametrů jsou spíše náhodné, než že by na sobě nějak výrazně závisely. Délka depozice a pauza po pore wideningu na zaplněné póry patrně neměla vliv žádný.

Při opakování některých experimentů byly připraveny nanodráty zaplňující i 85 % pórů AAO (Obr. 42, step down proveden do 1,6 V, bez pauzy po pore wideningu, délka depozice 20 min, průběh: depozice 4 ms, vybíjení 36 ms, 50 ms bez napětí). Na snímcích o zvětšení 20 000 x bylo provedeno měření délek připravených nanodrátů. Naměřené hodnoty byly přeneseny do histogramu (Obr. 43), z něhož je patrný velký rozptyl v délce drátů. To napovídá, že depozice neprobíhala rovnoměrně v celém vzorku. To znamená, že buď byl růst nanodrátů náhodným procesem, nebo že do depozice vstupují parametry, které nebyly sledovány ani regulovány (což koresponduje se závěry vyplývajícími z DOE a Tab. 6).

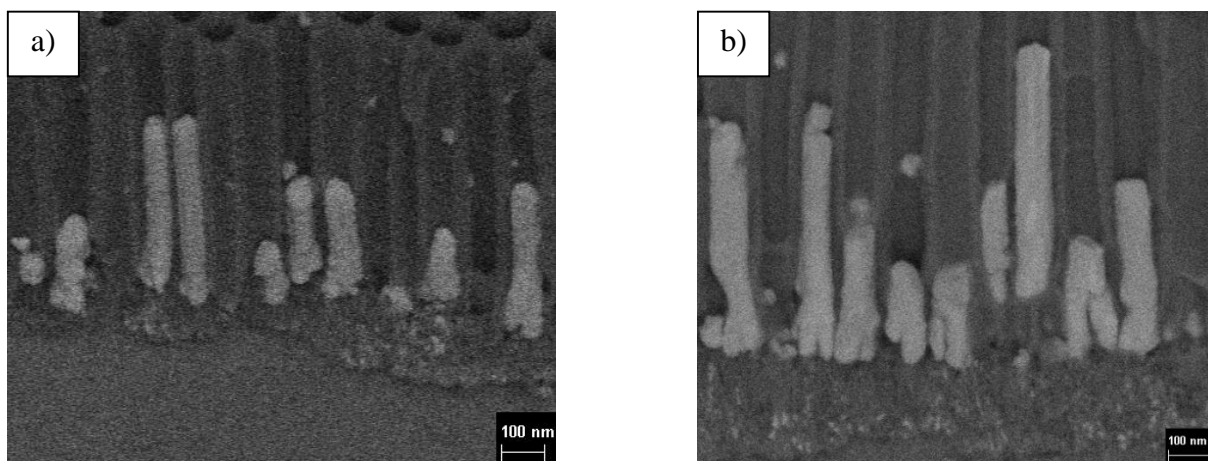


Obr. 42 Snímek kovokeramické struktury připravené metodou II, na níž byla měřena délka nanodrátů pro histogram na Obr. 43



Obr. 43 Histogram naměřených délek nanodrátů vykazující velký rozptyl

Následovaly experimenty prováděné na vzorcích připravených podle metody II. Tento postup se ukázal jako velmi spolehlivý. Při použití metody II byl step down po druhé anodizaci proveden pouze do hodnoty napětí 10 V a pracovní perioda při depozici mědi měla následující průběh: depoziční část periody byla dlouhá 4 ms, vybíjecí část 36 ms a část bez napětí 50 ms. Ačkoli opět nelze určit, zda bylo dosaženo úplné zaplněnosti pórů, z pozorování byla zřejmá reprodukovatelnost a spolehlivost procesu. Na Obr. 44 jsou zobrazeny dva zcela nezávisle na sobě připravené vzorky připravené podle metody II.

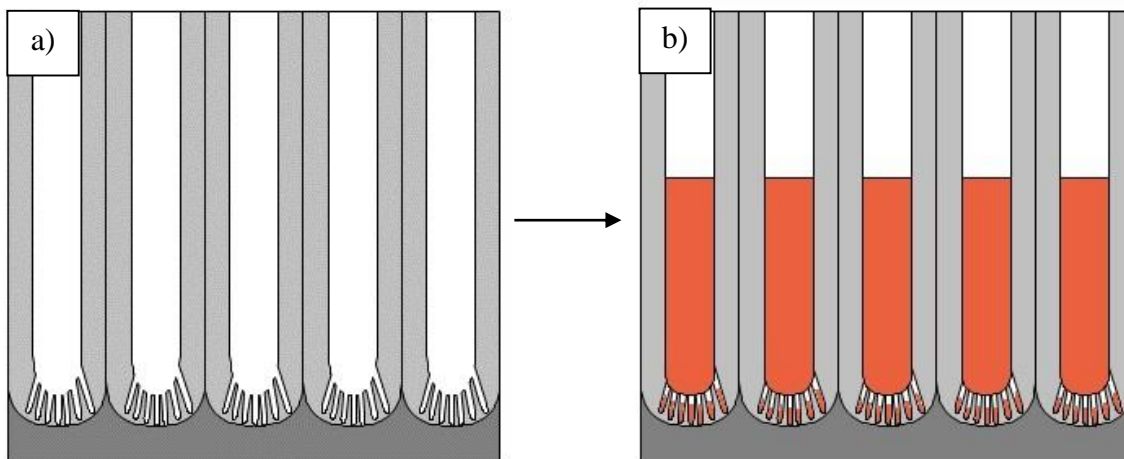


Obr. 44 Nanodrátý připravené depozicí na dva různé vzorky anodizované metodou II

Nevýhodou tohoto postupu byl při depozici souběžný vznik extrémně jemně strukturované AAO pod původně připravenou samoorganizovanou oxidickou vrstvou během vybíjecí části periody. Teoreticky může tato vrstva postupně zpomalovat depozici kovu do pórů. Na Obr. 44 je vidět, že měď byla deponována i do velmi jemných pórů nově vznikající oxidické vrstvy, čímž mohlo být sníženo množství atomů mědi, které by jinak byly deponovány do původní AAO.

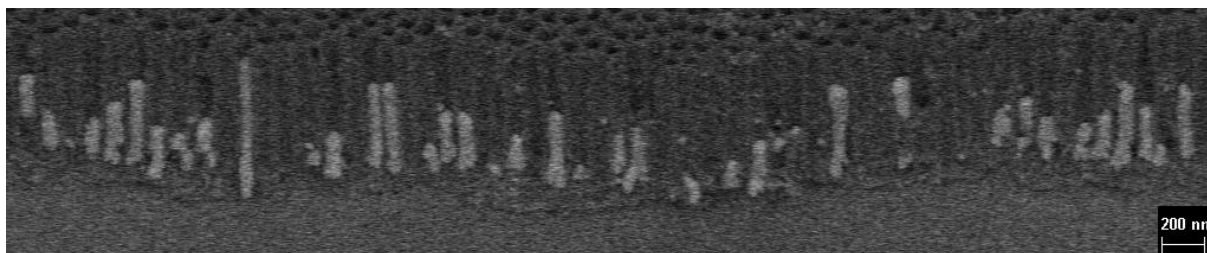
Je však třeba zvážit způsob, jak k tvorbě takové struktury došlo. Je pravděpodobné, že během vybíjecí části pracovní periody došlo k podobnému jevu jako při step downu v průběhu přípravy AAO. Během vybíjecí části periody působí na vzorek napětí o stejné polaritě jako při anodizaci. Elektrolyt obsahuje malé množství kyseliny sírové, v níž se klasická anodizace běžně provádí (viz kapitola 3.5.2). Díky tomu je umožněn růst další oxidické vrstvy s velmi jemnou pórovitou strukturou, která je schematicky zobrazena na Obr. 45 a). Během depoziční části pracovní periody pak docházelo k rekombinaci iontů mědi (a vzniku nanodrátů) jak v původní struktuře AAO, tak v nově vzniklých pórech.

Růst velmi jemných nanodrátů byl bez problémů možný, dokud nové póry nebyly uzavřeny kovem deponovaným do původní struktury. Je pak otázkou, zda byl růst nanodrátů v nových pórech tímto zastaven, nebo zda působením elektrochemického napětí docházelo k rozpouštění spodní části masivnějších nanodrátů na úkor depozice do nové části struktury. Popsání tohoto jevu však opět limituje fakt, že nelze určit množství zaplněných jemných pórů ani míru jejich zaplnění. Kromě zmíněné nepřesnosti vyhodnocení na lomu je evaluace zaplnění komplikována jemností zkoumané struktury, která je na hranici rozlišitelnosti použitého způsobu dokumentace. Schematicky je struktura AAO s nanosenou mědí zobrazena na Obr. 45 b).



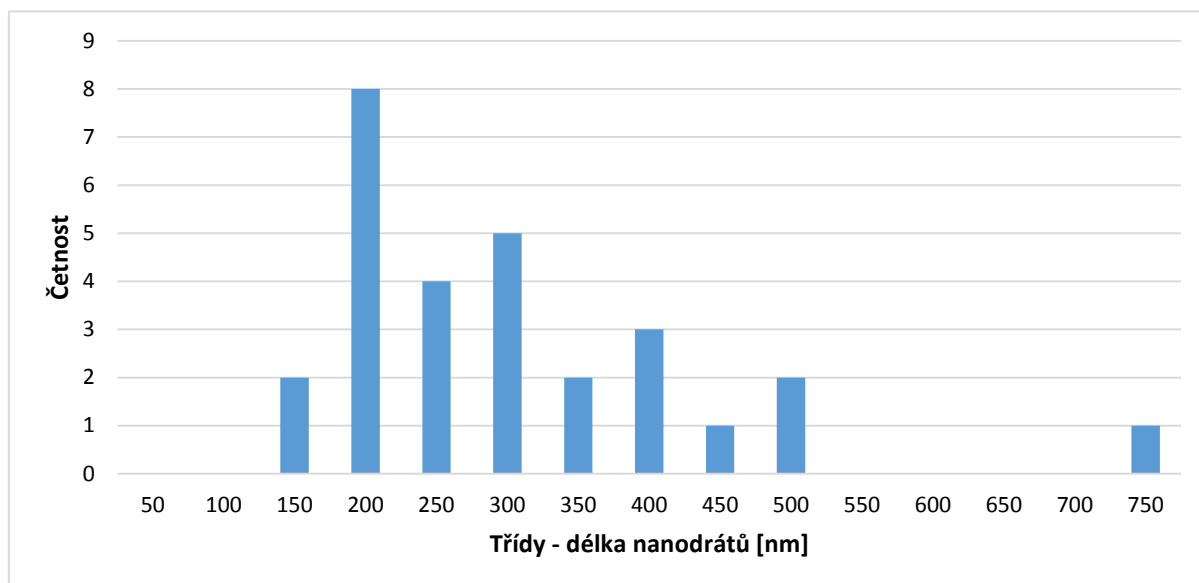
Obr. 45 Schéma struktury vzniklé při vybíjecí části periody. a) Prázdňá struktura, b) struktura zaplněná mědí.

I na vzorcích připravených metodou II bylo provedeno měření zaplněnosti struktury a délky nanodrátů. Snímek struktury (AAO připraveno metodou II, step down do 9,6 V, bez pauzy po pore wideningu, délka depozice 20 min), z něhož byl histogram sestaven, je na Obr. 46.



Obr. 46 Výchozí snímek kovokeramické struktury připravené metodou II pro vytvoření histogramu na Obr. 47

Z histogramu na Obr. 47 je patrné, že rozptyl délek nanodrátů je mnohem menší, než u nanodrátů nanesených do struktury připravené metodou I. To je ale v rozporu s [33], kde je popsán negativní vliv tloušťky bariérové vrstvy na rovnoměrnou depozici kovu do pórů. Bariérová vrstva struktury připravené metodou II je přibližně dvakrát silnější než bariérová vrstva struktury připravené metodou I. Přesto je však na první pohled zřejmé, že při stejné délce depozice vznikají dráty s menším rozptylem svých délek ve strukturách připravených metodou II.



Obr. 47 Histogram délek nanodrátů vykazující menší rozptyl hodnot než histogram na Obr. 43

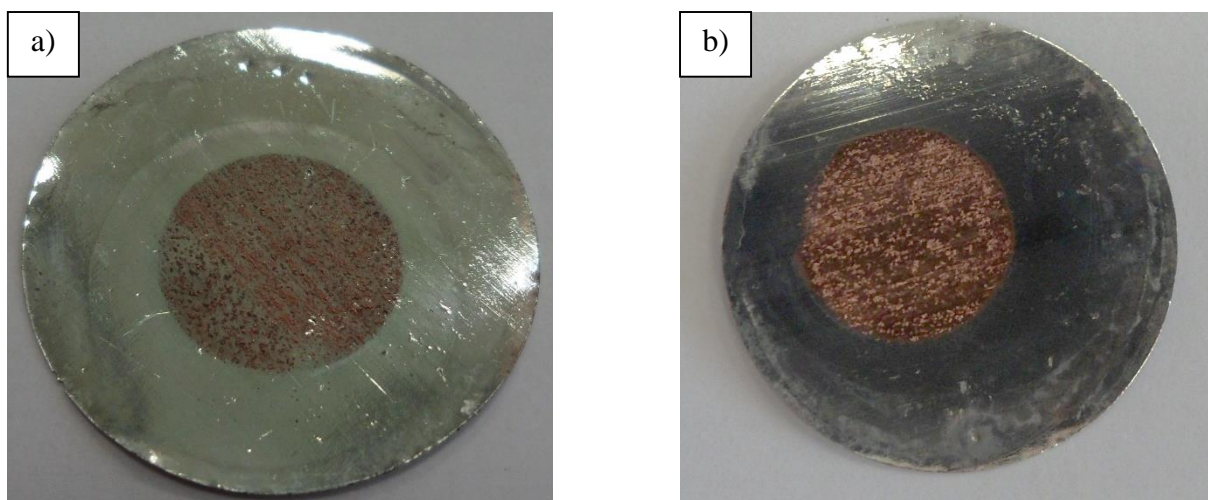
Vysvětlení tohoto rozporu není jednoduché. Nabízí se vysvětlení, že čím tenčí je bariérová vrstva, tím citlivější je proces depozice na lokální odchylky ve výšce oxidu. To by se sice shodovalo s informacemi z [26] a [33], nicméně podle této literatury by měla být výška bariérové vrstvy sjednocena díky chemickému pore wideningu, který byl při experimentech před depozicí proveden. Uvedené zdroje ovšem předpokládají zcela stejnoměrný průběh naleptávání oxidické vrstvy na celém vzorku. Není uvažován např. vznik bublin uvnitř pórů, které pochopitelně působení kyseliny fosforečné znemožní. Tímto se mohou lokální rozdíly ve výšce bariérové vrstvy ještě zvýraznit.

Popsaný jev navíc mohl být ještě podstatnější i vzhledem k použité aparatuře. Ta byla sestavena pouze jako zkušební a nebylo možné zcela přesně korigovat depoziční parametry po celou dobu pracovní periody. Během depozice se na osciloskopu objevovaly více či méně výrazné šумы (především na přechodu z depoziční do vybíjecí části periody), které mohly celý proces depozice výrazně negativně ovlivnit.

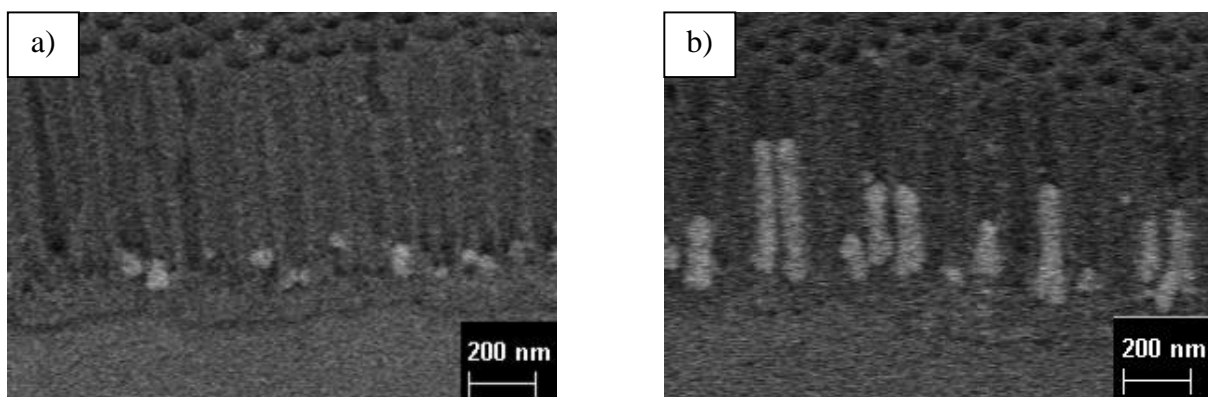
Druhou možností lepších výsledků depozice na vzorcích připravených metodou II, je výška oxidické vrstvy připravené při druhé anodizaci. Vzhledem k tomu, že druhá anodizace začínala na 40 V (oproti 60 V při druhé anodizaci metodou I) a step down probíhal jen do 10 V (a trval tedy kratší dobu), byla tloušťka oxidické vrstvy menší. Díky tomu je snadnější promíchávání elektrolytu a dodávání dalších kationtů mědi do pórů.

Poslední rozpor s použitou literaturou byl patrný na vzorcích pouhým okem. Podle [33] a [34] se díky vybíjecí části pracovní periody na povrchu AAO nemá usazovat žádný kov. Nicméně na Obr. 48 jsou viditelná světlá místa na povrchu AAO, která jsou tvořena mědí deponovanou pouze na povrch oxidické vrstvy. Na Obr. 48 a) je vzorek, na němž byla provedena depozice po dobu 10 minut. Měď byla nanášena především na vrchní straně AAO, struktura na lomu je na Obr. 49 a). Je vidět, že dovnitř do pórů nebyla deponována téměř žádná měď. Stejným způsobem byla provedena depozice na vzorku na Obr. 48 b), ale trvala 30 minut. Opět je patrná měď deponovaná na povrchu vzorku, ale zároveň je také viditelná měď

deponovaná do pórů (tmavá barva pod světlou mědí na povrchu vzorku). Zaplnění pórů mědí dokazuje pohled na lomovou plochu popsaného vzorku na Obr. 49 b).



Obr. 48 Okem viditelná deponovaná měď (světlá místa) na povrchu vzorku po depozici dlouhé a) 10 minut, b) 30 minut



Obr. 49 Příslušná vnitřní struktura vzorků na Obr. 48

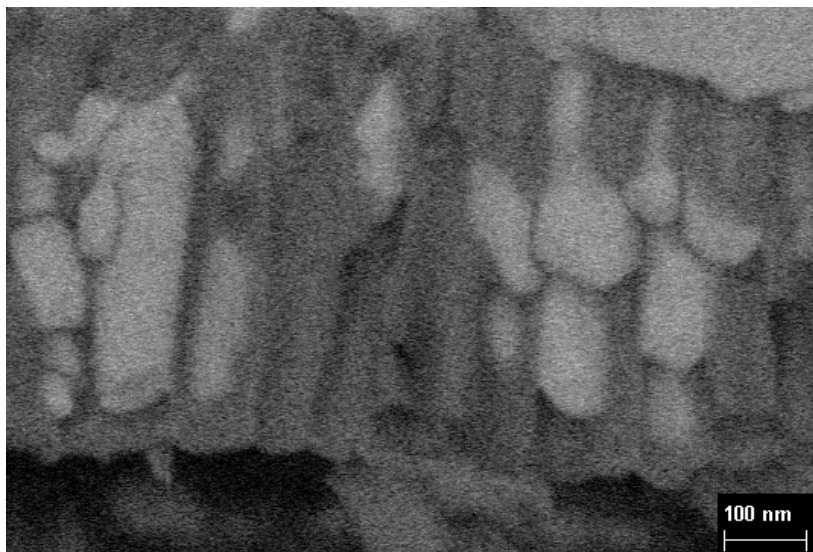
Objasnění důvodu depozice mědi přednostně na povrch AAO na začátku depozice opět není zcela jasné. Vysvětlení komplikuje i následný růst nanodrátů uvnitř pórů, aniž by došlo k rozpuštění mědi na povrchu.

Mohlo dojít k tomu, že se v některých pórech vytvořily vzduchové bubliny, které zabránily proniknutí elektrolytu do AAO. Vlivem působícího elektrochemického napětí ionty mědi migrovaly na povrch AAO, kde rekombinovaly na atomy a začaly tvořit povrchovou kovovou vrstvu. Ta pravděpodobně (i díky fluktuaci elektrického napětí, během níž se vrstva částečně rozpouštěla a znovu obnovovala) nepřiléhala k povrchu AAO zcela těsně. Elektrolyt se pak díky kapilárním jevům mohl nasáknout do pórů, kde tak byla umožněna depozice mědi. Je možné, že vrstva mědi na povrchu vzorku k tvorbě nanodrátů přispívala – během vybíjecí části

pracovní periody se mohla rozpouštět spodní část povrchové vrstvy kovu a sytit tak elektrolyt přítomný v pórech.

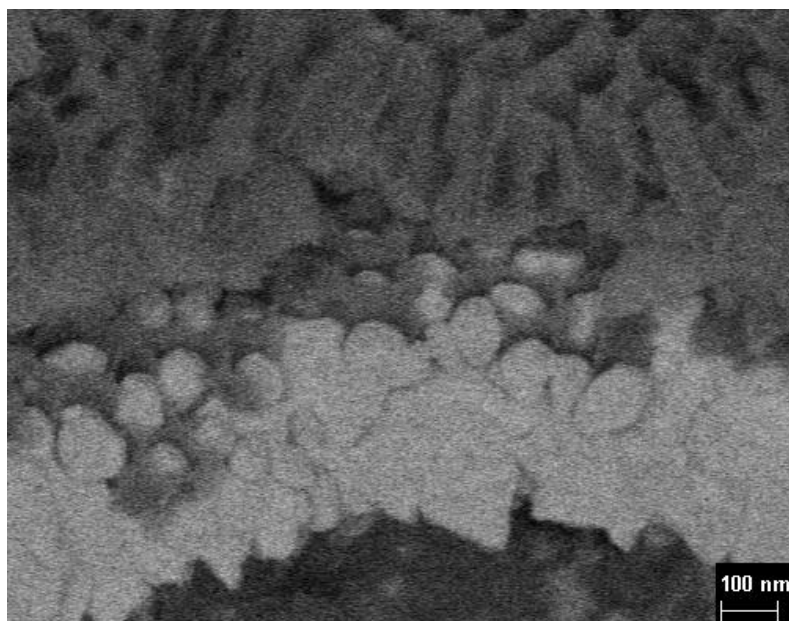
5.3.2 AAO na titanové folii

Při depozici mědi do AAO na titanové folii se projevila špatná adheze mezi titanem a naneseným hliníkem. Z lomu vzorku bylo zřejmé, že nedošlo k vytvoření opačně orientované bariérové vrstvy a nejspíš ani jejímu zeslabení. Přesto však na některých místech došlo k proleptání bariérové vrstvy a naplnění některých pórů mědí, jak je vidět na Obr. 50.



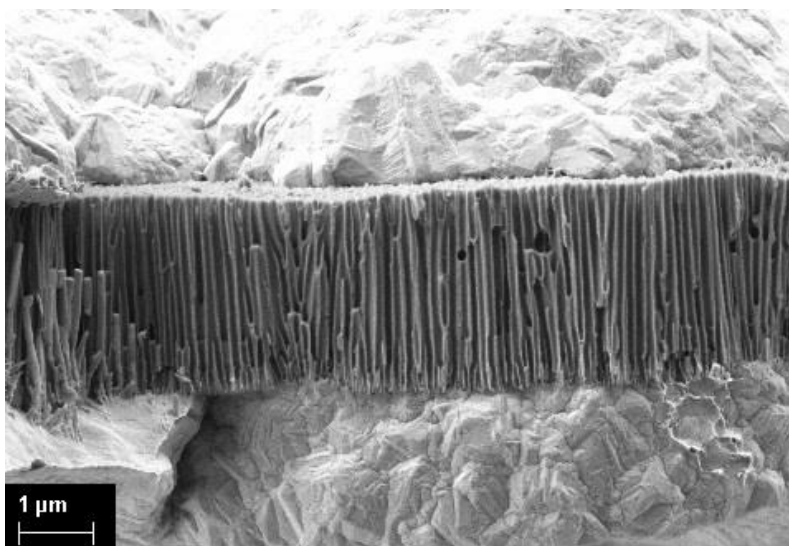
Obr. 50 Nanodráty vytvořené pulzní depozicí v AAO na titanovém substrátu

Výrazný rozdíl mezi depozicí pomocí stejnosměrného a pulzního napětí nebyl pozorován. Jako další problém při depozici se ukázalo vícenásobné naprašování hliníku na titanový substrát. Jednotlivé vrstvy hliníku se pravděpodobně vinou pasivačního oxidu správně nespojily a při lámání pro pozorování vzorků docházelo k rozdělování AAO v rovině rovnoběžné s titanovým substrátem. Takový lom je patrný na Obr. 51.



Obr. 51 Dvojitá struktura AAO způsobená postupným naprašováním hliníku na titanový substrát

Z Obr. 51 je také patrné, že ačkoliv vrstva AAO blíž k povrchu vzorku je bez nanodrátků, do spodní vrstvy AAO měď deponována byla. To lze vysvětlit nejspíš přítomností trhlin v horní vrstvě AAO, které vznikly působením mechanických napětí mezi oběma vrstvami AAO při jejich tvorbě. Těmito trhlinami pak do spodního AAO pronikl elektrolyt a následně došlo k vytvoření nanodrátků. Podobný jev byl zdokumentován v [17], kdy díky lokálnímu přeleptání AAO v jeho spodní části narůstala měď mezi AAO a hliníkovou folií, aniž by došlo k oddělení jednotlivých vrstev. Tento případ je na Obr. 52 [17].



Obr. 52 Měď nanosená pod a nad AAO po přeleptání spodní části pórů [[17]]

6 ZÁVĚR

V rámci experimentální části diplomové práce bylo provedeno mnoho experimentů s cílem nalézt ideální způsob vytvoření uspořádané kovokeramické struktury prostřednictvím anodizace základního materiálu a elektrochemické depozice kovu. Jako základní substrát byl použit hliníkový plech a titanový plech s naprášenou tenkou vrstvou hliníku pro lepší představu o použití zkoumaného postupu v průmyslové praxi.

Při přípravě struktury na hliníkovém plechu bylo sledováno několik parametrů s cílem stanovit jejich vliv na úspěšnost depozice kovu do pórů, tedy procentuálně vyjádřené množství pórů, v nichž vznikly nanodráty. Elektrodepozice probíhala pracovním cyklem pulzního napětí. Hlavními parametry depozice jsou právě elektrické charakteristiky procesu, do experimentů však vstupují i další vlivy, které se nepodařilo s jistotou popsat. Mohlo se jednat o drobné lokální odchylky ve výšce bariérové vrstvy, které zapříčinily relativně velké rozdíly v elektrických charakteristikách (především kapacitě) jednotlivých pórů. Depoziční aparatura byla navíc sestavena pouze jako zkušební a nedovolovala zcela přesnou korekci veličin. Nejspíš právě tato skutečnost znemožnila efektivně vyhodnotit experimenty naplánované podle metody DOE. I přesto byl nalezen spolehlivě reprodukovatelný způsob přípravy kovokeramické struktury s vysokým stupněm zaplnění pórů AAO mědi.

Bylo shledáno několik rozporů s literaturou citovanou v teoretické části. S ohledem na [33] byly překvapivě velmi dobré výsledky depozice mědi do struktury AAO s poměrně silnou bariérovou vrstvou. To pravděpodobně souvisí s relativní velikostí rozdílů v tloušťce bariérové vrstvy, které lokálně vyvolávají velké rozdíly v dielektrických vlastnostech bariérové vrstvy mezi jednotlivými póry. Naopak se potvrdila nutnost zařazení času bez působícího elektrického napětí do pracovní periody [34].

Při experimentech na titanovém plechu s naprášenou vrstvou hliníku se projeví problémy s přilnavostí hliníkové vrstvy k substrátu i nízká kvalita povrchu naneseného kovu. Přesto se však podařilo provést anodizaci hliníku i následnou depozici mědi do pórů AAO. Připravená struktura sice nedosahovala kvalit nutných pro případné praktické využití, všechny nedostatky však souvisely pouze s přípravou výchozího materiálu, nikoli samotným procesem anodizace či depozice.

7 LITERATURA

- [1] MASUDA, H. a K. FUKUDA. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*. 1995, **268**(5216), 1466-1468. DOI: 10.1126/science.268.5216.1466. ISSN 0036-8075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.268.5216.1466>
- [2] BARTONÍČEK, Robert. *Koroze a protikorozi ochrana kovů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1966.
- [3] HRSTKA, Jan a Bohumil MÍŠEK. *Koroze a povrchová úprava kovů*. Brno, 1973.
- [4] ALAM, K.M., A.P. SINGH, S.C. BODEPUDI a S. PRAMANIK. Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: An alternative pretreatment. *Surface Science*. 2011, **605**(3-4): 441-449. DOI: 10.1016/j.susc.2010.11.015. ISSN 00396028. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602810004735>
- [5] EDITED BY ALI EFTEKHARI. *Nanostructured materials in electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 9783527318766.
- [6] RAUF, Abdur, Mazhar MEHMOOD, Muhammad ASIM RASHEED a Muhammad ASLAM. The effects of electropolishing on the nanochannel ordering of the porous anodic alumina prepared in oxalic acid. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009, **13**(2): 321-332. DOI: 10.1007/s10008-008-0550-2. ISSN 1432-8488. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-008-0550-2>
- [7] THOMPSON, G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*. 1997, **297**(1-2): 192-201. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09440-0. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609096094400>
- [8] JESSENSKY, O., F. MÜLLER a U. GÖSELE. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*. 1998, **72**(10): 1173 - 1175. Dostupné také z: http://science.nchc.org.tw/old_science/nano_mems/Self-organized%20formation%20of%20hexagonal%20pore%20arrays%20in%20anodic%20alumina.pdf
- [9] SANTOS, A., L. VOJKUVKA, J. PALLARÉS, J. FERRÉ-BORRULL a L.F. MARSAL. In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009, **632**(1-2): 139-142. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.04.008. ISSN 15726657. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072809001363>
- [10] ANT, Krishna a Dusan LOSIC. A simple approach for synthesis of TiO₂ nanotubes with through-hole morphology. *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. 2009, **3**(5): 139-141. DOI: 10.1002/pssr.200903087. ISSN 18626254. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssr.200903087>

- [11] WU, Xufeng, Gewu LU, Chun LI a Gaoquan SHI. Room-temperature fabrication of highly oriented ZnO nanoneedle arrays by anodization of zinc foil. *Nanotechnology*. 2006, **17**(19): 4936-4940. DOI: 10.1088/0957-4484/17/19/026. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/17/i=19/a=026?key=crossref.aa0eec62320ed44522b41d6e0880d9e0>
- [12] KIM, Sung Joong, Jaeyoung LEE a Jinsub CHOI. Understanding of anodization of zinc in an electrolyte containing fluoride ions. *Electrochimica Acta*. 2008, **53**(27): 7941-7945. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.06.006. ISSN 00134686. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608007494>
- [13] WANG, Mingliang, Yinong LIU, Dongfeng XUE, Dongke ZHANG a Hong YANG. Preparation of nanoporous tin oxide by electrochemical anodization in alkaline electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2011, **56**(24): 8797-8801. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.085. ISSN 00134686. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611011315>
- [14] TSUCHIYA, Hiroaki a Patrik SCHMUKI. Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization. *Electrochemistry Communications*. 2005, **7**(1): 49-52. DOI: 10.1016/j.elecom.2004.11.004. ISSN 13882481. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138824810400298X>
- [15] WEI, W., J.M. MACAK a P. SCHMUKI. High aspect ratio ordered nanoporous Ta₂O₅ films by anodization of Ta. *Electrochemistry Communications*. 2008, **10**(3): 428-432. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.01.004. ISSN 13882481. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248108000088>
- [16] TSUCHIYA, Hiroaki a Patrik SCHMUKI. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄/NH₄F electrolytes. *Electrochemistry Communications*. 2004, **6**(11): 1131-1134. DOI: 10.1016/j.elecom.2004.09.003. ISSN 13882481. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138824810400236X>
- [17] JINDROVÁ, E. *Příprava samoorganizovaných nanostrukturovaných oxidických vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 43 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..
- [18] CROUSE, D., M. CROUSE, A.E. MILLER a L. YU-HWA. Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer. *Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer*. 2000, Vol. 76, č. 1, 49 - 51. Dostupné z: <http://bucky-central.me.utexas.edu/RuoffsPDFs/107>
- [19] XU, Terry T., Richard D. PINER a Rodney S. RUOFF. An Improved Method To Strip Aluminum from Porous Anodic Alumina Films. *Langmuir*. 2003, **19**(4): 1443-1445. DOI: 10.1021/la0264724. ISSN 0743-7463. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0264724>
- [20] BELWALKAR, A, E GRASING, W VANGEERTRUYDEN, Z HUANG a W MISIOLEK. Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic

- aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *Journal of Membrane Science*. 2008, **319**(1-2): 192-198. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.03.044. ISSN 03767388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738808002494>
- [21] ZHAO, Nai-Qin, Xiao-Xue JIANG, Chun-Sheng SHI, Jia-Jun LI, Zhi-Guo ZHAO a Xi-Wen DU. Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure. *Journal of Materials Science*. 2007-5-31, **42**(11): 3878-3882. DOI: 10.1007/s10853-006-0410-3. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-0410-3>
- [22] LI, A. P., F. MÜLLER, A. BIRNER, K. NIELSCH a U. GÖSELE. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics*. 1998, **84**(11): 6023-. DOI: 10.1063/1.368911. ISSN 00218979. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/84/11/10.1063/1.368911>
- [23] NIELSCH, Kornelius, Jinsub CHOI, Kathrin SCHWIRN, Ralf B. WEHRSPORN a Ulrich GÖSELE. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Letters*. 2002, **2**(7): 677-680. DOI: 10.1021/nl025537k. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl025537k>
- [24] ZHAO, Nai-Qin, Xiao-Xue JIANG, Chun-Sheng SHI, Jia-Jun LI, Zhi-Guo ZHAO a Xi-Wen DU. Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure. *Journal of Materials Science*. 2007-5-31, **42**(11): 3878-3882. DOI: 10.1007/s10853-006-0410-3. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-0410-3>
- [25] Z., Xia, Riester L., B. W., Curtin W. A., Liang J., Yin A. a Xu J. M. Mechanical properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2004, (6). Dostupné také z: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_2604/sheldon/sheldon.pdf
- [26] GÖSELE, U., A.-P. LI, F. MÜLLER a K. NIELSCH. Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition. *Advanced Materials*. 2000, **12**(8), 582–586.
- [27] BELOV, A. N., S. A. GAVRILOV, V. I. SHEVYAKOV a E. N. REDICHEV. Pulsed electrodeposition of metals into porous anodic alumina. *Applied Physics A*. 2011, **102**(1), 219-223. DOI: 10.1007/s00339-010-5907-6. ISSN 0947-8396. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00339-010-5907-6>
- [28] TIAN, Mingliang, Shengyong XU, Jinguo WANG, et al. Penetrating the Oxide Barrier in Situ and Separating Freestanding Porous Anodic Alumina Films in One Step. *Nano Letters*. 2005, **5**(4), 697-703. DOI: 10.1021/nl0501112. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0501112>
- [29] KASI, Ajab Khan, Jafar Khan KASI, Nitin AFZULPURKAR, Erik BOHEZ a Adisorn TUANTRANONT. Continuous Voltage Detachment and Etching (CVDE) Technique for Fabrication of Nano-Porous Anodic Aluminum Oxide (AAO) Tubular Membrane. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2012, **4**(5), 530-536. DOI:

10.1166/nml.2012.1349. ISSN 19414900. Dostupné také z:
<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article>

- [30] THONGMEE, S., H.L. PANG, J. DING a J.Y. LIN. Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires via AAO templates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009, **321**(18): 2712-2716. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.03.074. ISSN 03048853. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885309003758>
- [31] CHEN, Wei, Jian-Shuang WU, Jin-Hua YUAN, Xing-Hua XIA a Xin-Hua LIN. An environment-friendly electrochemical detachment method for porous anodic alumina. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007, **600**(2), 257-264. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.10.022. ISSN 15726657. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072806005766>
- [32] YUAN, J. H., F. Y. HE, D. C. SUN a X. H. XIA. A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane. *Chemistry of Materials*. 2004, **16**(10), 1841-1844. DOI: 10.1021/cm049971u. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm049971u>
- [33] JAGMINIENĖ, A., G. VALINČIUS, A. RIAUKAITĖ a A. JAGMINAS. The influence of the alumina barrier-layer thickness on the subsequent AC growth of copper nanowires. *Journal of Crystal Growth*. 2005, **274**(3-4), 622-631. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.10.021. ISSN 00220248. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024804012783>
- [34] SOUSA, C T, D C LEITÃO, M P PROENÇA, A APOLINÁRIO, J G CORREIA, J VENTURA a J P ARAÚJO. Tuning pore filling of anodic alumina templates by accurate control of the bottom barrier layer thickness. *Nanotechnology*. 2011, **22**(31), 315602-. DOI: 10.1088/0957-4484/22/31/315602. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/22/i=31/a=315602?key=crossref.b612cd53bb42ecff8db252af9adf69e2>
- [35] MILLER, Ivan. *DOE: návrh a analýza experimentu s pomocí MINITAB®*. Praha: Interquality, 2010. ISBN 978-80-902770-5-2.