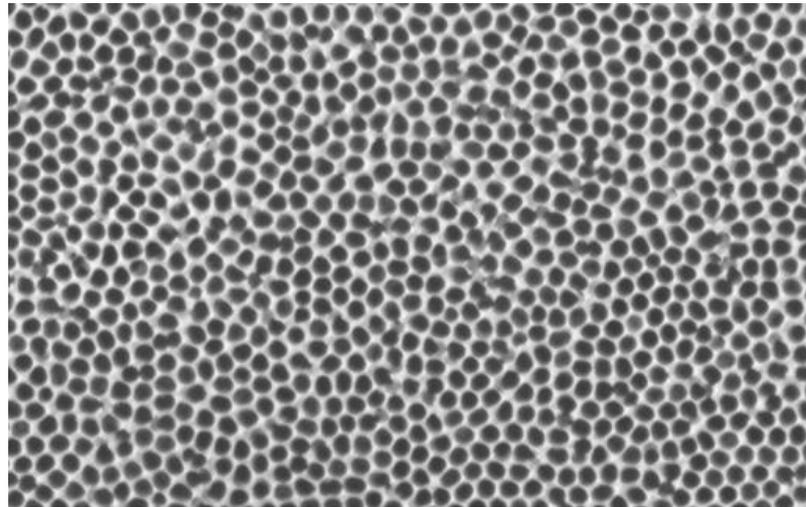


Réalisation de masques d'alumine nano-poreux



Universidad de Valladolid

Stage réalisé au sein de l'équipe
« surfaces et interfaces » du LASMEA.

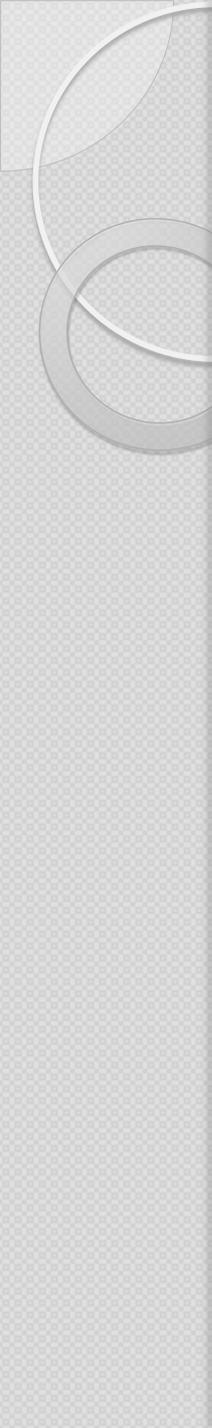


Présenté par : Iñigo MAYORDOMO CARRASCO

Responsables du stage:
Bernard GRUZZA
Christine ROBERT-GOUMET

Sommaire

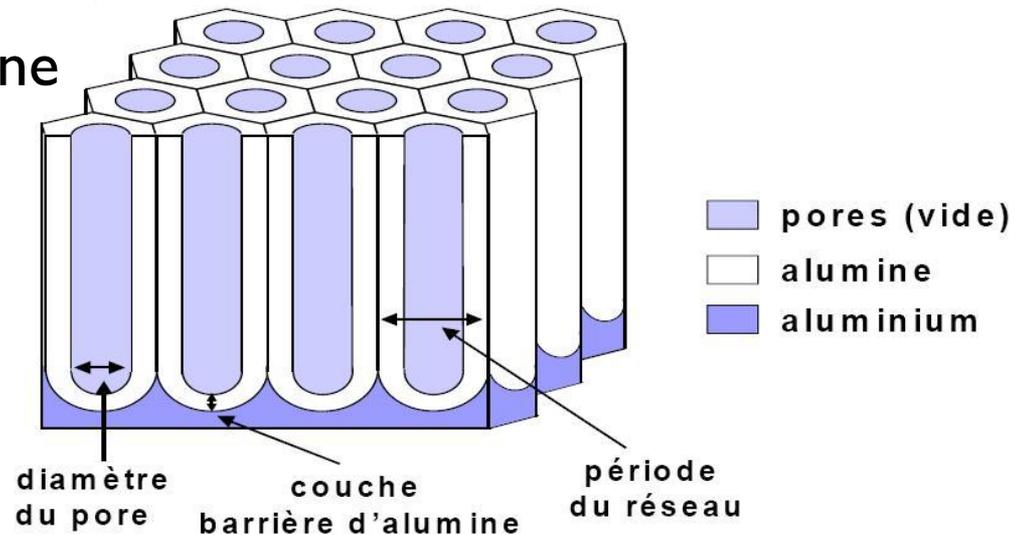
1. Introduction
2. Les masques d'alumine nano-poreux : principe de fabrication
3. Développement expérimental des masques AAO
 - a) Prétraitements
 - b) Etapes d'anodisation
 - c) Extraction du masque
 - d) Ouverture des pores et dépôt sur silicium
4. Conclusion et perspectives



I. Introduction

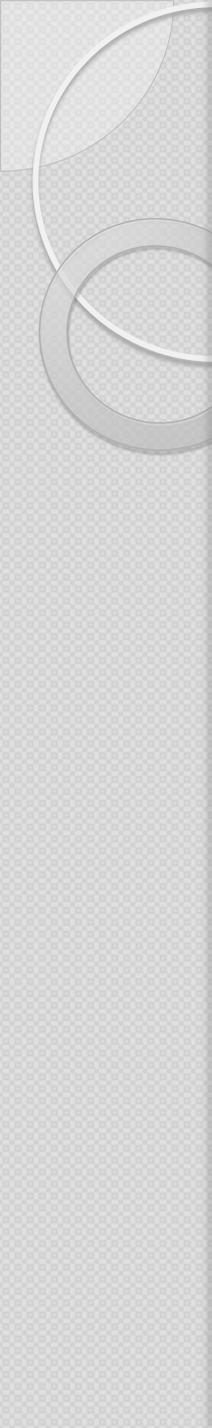
Introduction

- Nano-matériaux indispensables dans le domaines des nanotechnologies
 - Transistors
 - Diodes shottky
 - ...
- Les masques d'alumine nano-poreux



Introduction

- Fort potentiel d'utilisation pour la synthèse de nanomatériaux
 - Nano-fils
 - Nano pores
 - ...
- Simples et peu onéreux à synthétiser. Utilisation économique comparativement à d'autres méthodes (ex : lithographie)

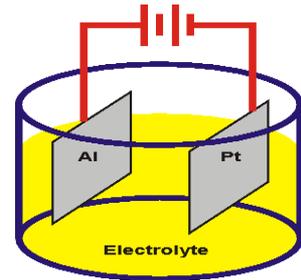


2. Les masques d'alumine nanoporeux :

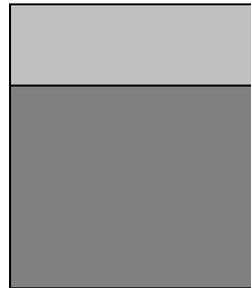
Principe de fabrication

L'anodisation en deux étapes

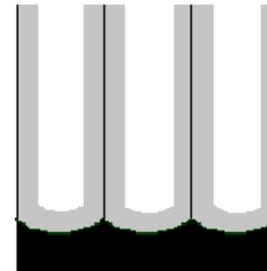
- Anodisation de la feuille d'Al
 - Electrode d'Al reliée au pôle (+)
 - Electrode de Pt reliée au pôle (-)
- Deux formes d'oxyde d'aluminium anodisé:



Film de type barrière (pH>5)



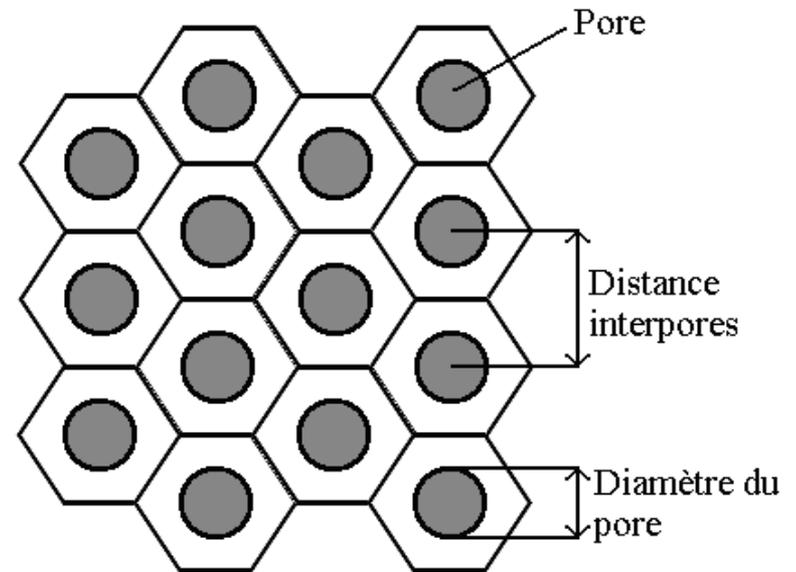
Film de type pore (pH<5)



- Deux étapes d'anodisation:
 - Première anodisation : création d'une épaisse couche d'oxyde pendant laquelle les pores vont s'ordonner.
 - Deuxième anodisation : création d'une couche d'oxyde comportant des pores rectilignes et bien ordonnés.

Le motif hexagonal

- Auto-organisation suivant un motif hexagonal dit en "nid d'abeilles".
- Organisation possible seulement sous certaines conditions d'anodisation.
- Paramètres de l'anodisation influençant l'auto-organisation: pH, potentiel, électrolyte, température, temps d'anodisation...



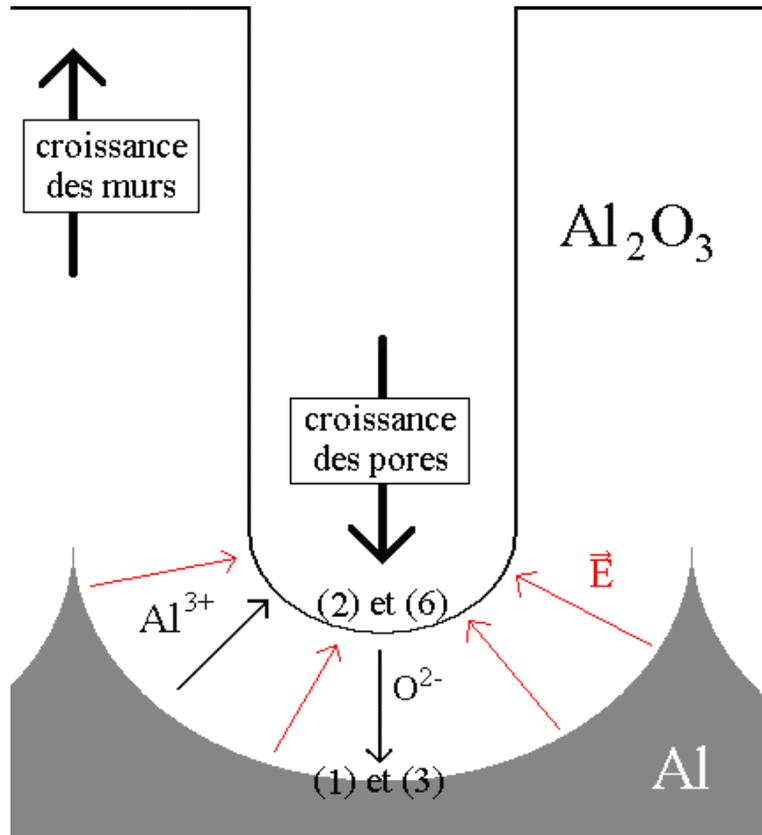
Paramètres de l'anodisation

- Tension d'anodisation (V): $V \uparrow \rightarrow D_{int} \uparrow$ ($D_{int} = kV$; $2.5 \leq k \leq 2.8$)
- Temps d'anodisation (t): $t \uparrow \rightarrow$ profondeur pores \uparrow
- Température (T): $T \downarrow \rightarrow$ arrangement \uparrow
- pH: $pH \uparrow \rightarrow$ dpores \uparrow

acide	Concentration (mol.L ⁻¹)	température	Tension d'anodisation (V)	Distance interpores (nm)	Diamètre des pores (nm)
phosphorique	1,0	Environ 0°C	195V	500	180
sulfurique	0,5	Environ 0°C	25V	60	20
oxalique	0,3	Environ 0°C	40V	100	40

- rugosité, taille de grain, agitation

Mécanisme de formation des pores



(1) Réaction à la surface de l'aluminium :



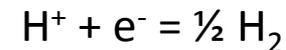
(2) Réaction à l'interface électrolyte/oxyde :



(3) Réaction à l'interface métal/oxyde :



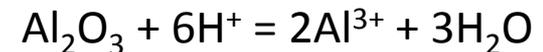
(4) Les ions H^{+} réagissent à la cathode :



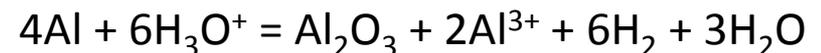
(5) Equation globale de la réaction :



(6) Une partie de l'alumine créée est dissoute :

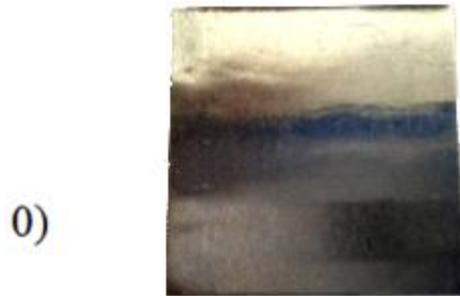


Equation bilan totale :



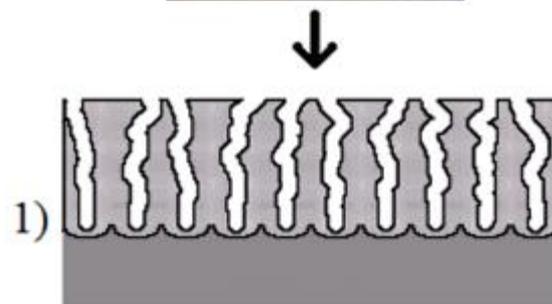
Etapes de fabrication des masques d'alumine nano-poreux

0) Préparation de la feuille d'Al



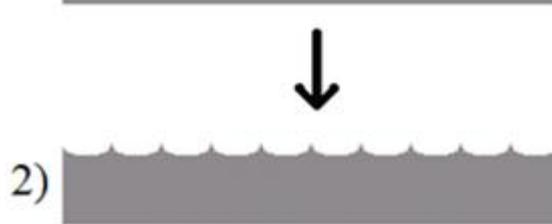
0)

1) Première anodisation



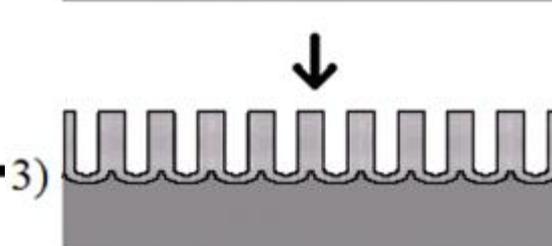
1)

2) Suppression de la couche d'oxyde



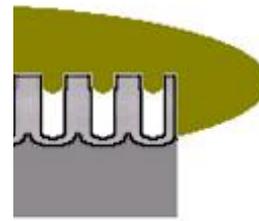
2)

3) Deuxième anodisation



3)

7) Suppression de la résine



4)

d'une matrice

on de restant

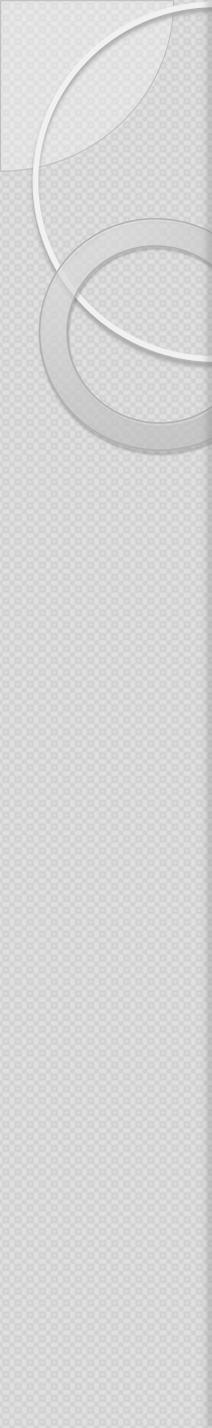
n de la mine

Légende :

-  Aluminium
-  Alumine
-  Résine

7)

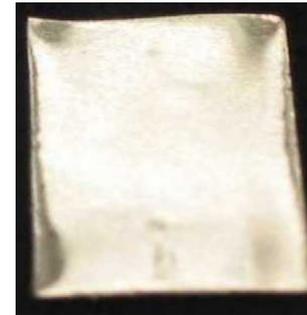
2. masquage d'alumine nano-poreux



3. Développement expérimental des masques

a) Prétraitements

- Echantillon d'Aluminium:
 - Epaisseur: 0.25 mm
 - Pureté: 99.999%
 - Etat: laminé
 - Taille: 12.5mm x 12.5mm
- Dégraissage (dans une cuve ultrasons):
 - 5 minutes en trichloroéthylène
 - 5 minutes en méthanol
 - 5 minutes en eau désionisée

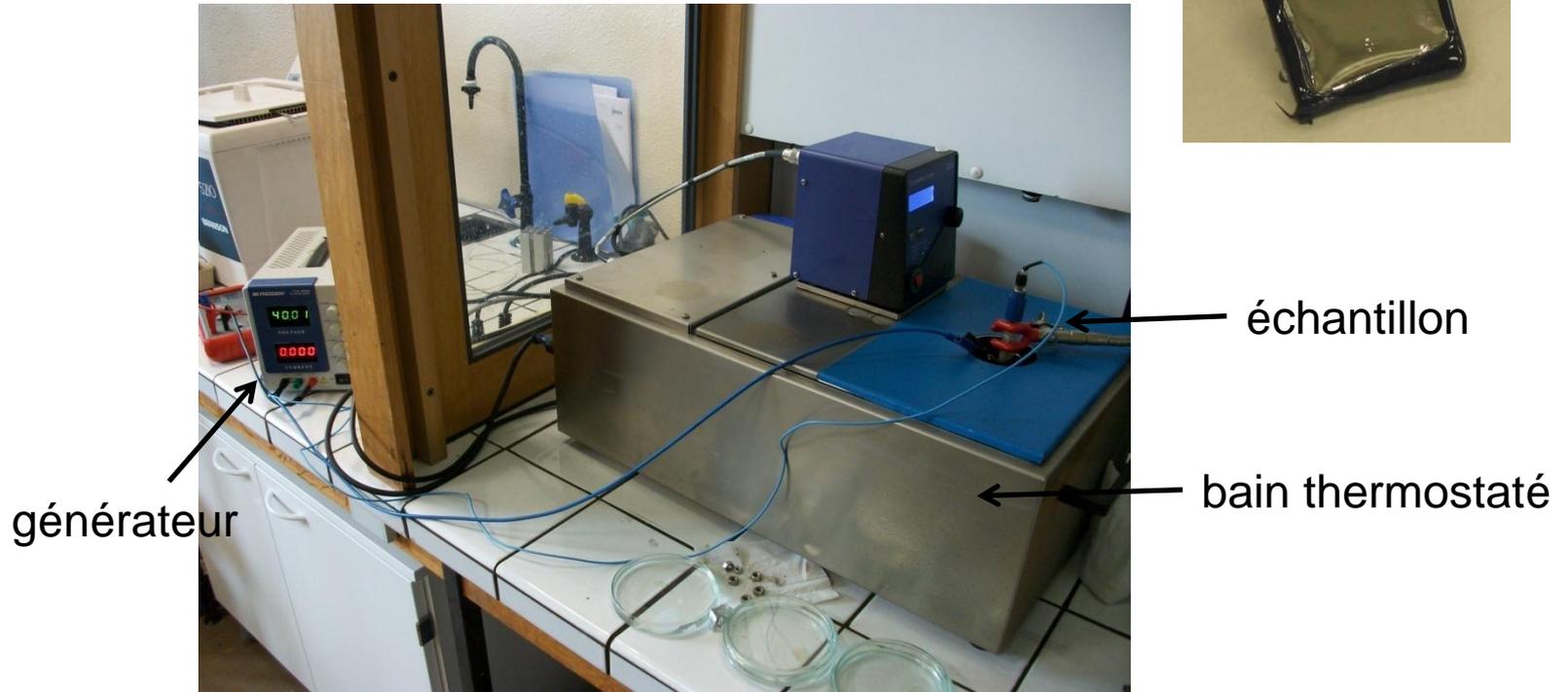


a) Prétraitements

- Nettoyage chimique:
 - 5 minutes en HF, HNO₃, HCl, H₂O (1:10:20:69)
 - Rincer avec de l'eau désionisée
- Recuit:
 - 400°C
 - 3h
- Electropolissage

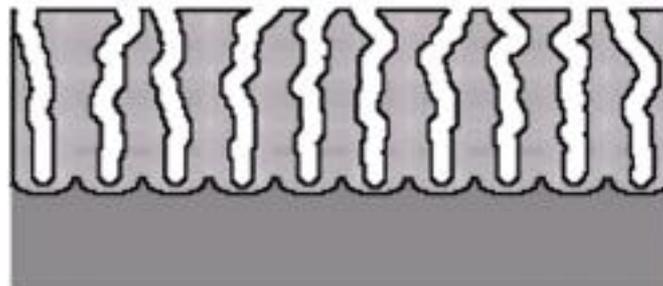
b) Etapes d'anodisation

- Première anodisation
 - Masquer l'échantillon avec de l'Apiezon



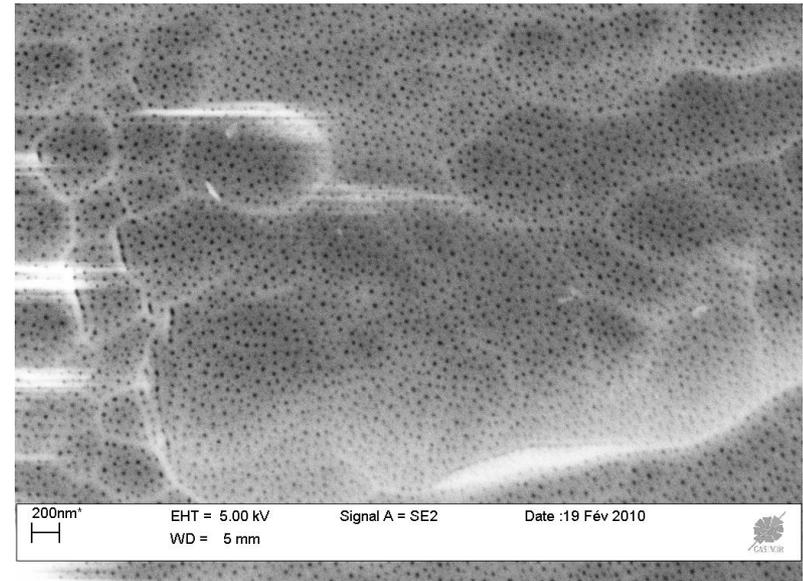
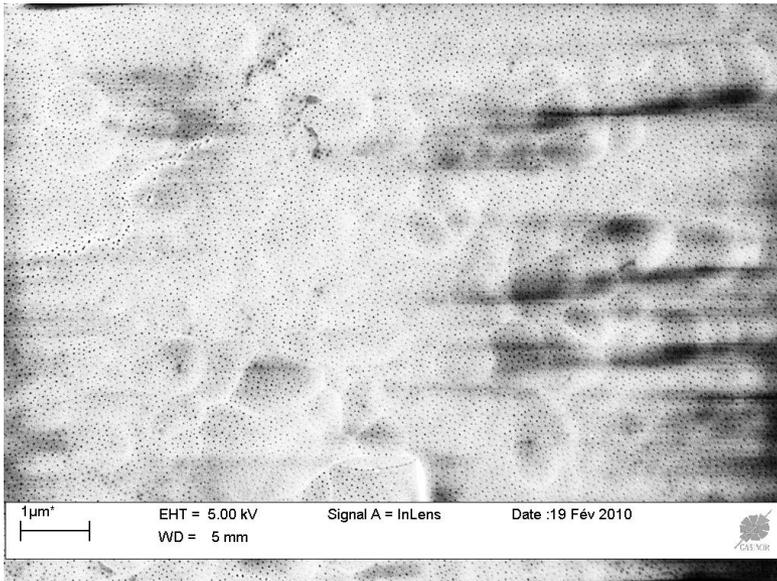
b) Etapes d'anodisation

- Première anodisation
 - Electrolyte: acide oxalique 0.3M
 - Température d'anodisation: 2°C
 - Tension d'anodisation: 40V
 - Temps d'anodisation: 18h



b) Etapes d'anodisation

- Première anodisation



- Pas d'organisation hexagonale.
- Diamètre des pores et distance interpores pas constants.
- Domaines caractéristiques des joints de grain.

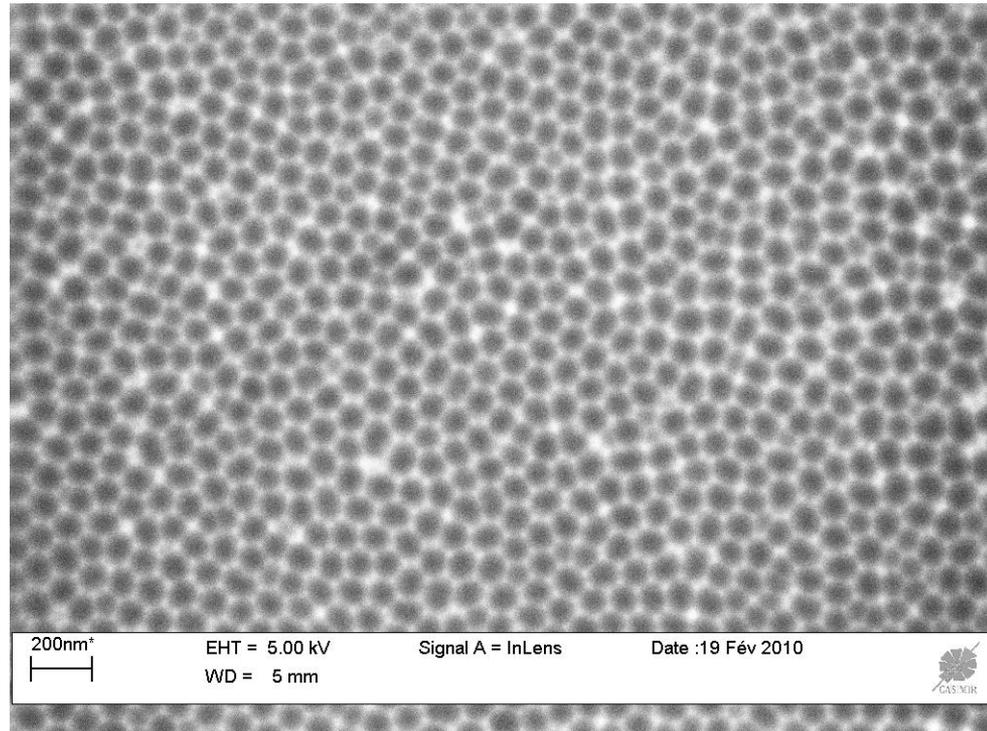
b) Etapes d'anodisation

- Suppression de couche
 - Enlever le masque d'apiezon
 - Solution contenant le Cr_2O_3 ou CrO_3
 - Solution: H_3PO_4 6wt% & CrO_3 1.8wt%
 - Température: 50°C
 - Temps d'exposition: 5h
 - Agitation



b) Etapes d'anodisation

- Suppression de couche



Impression des pores hexagonaux et ordonnés.

b) Etapes d'anodisation

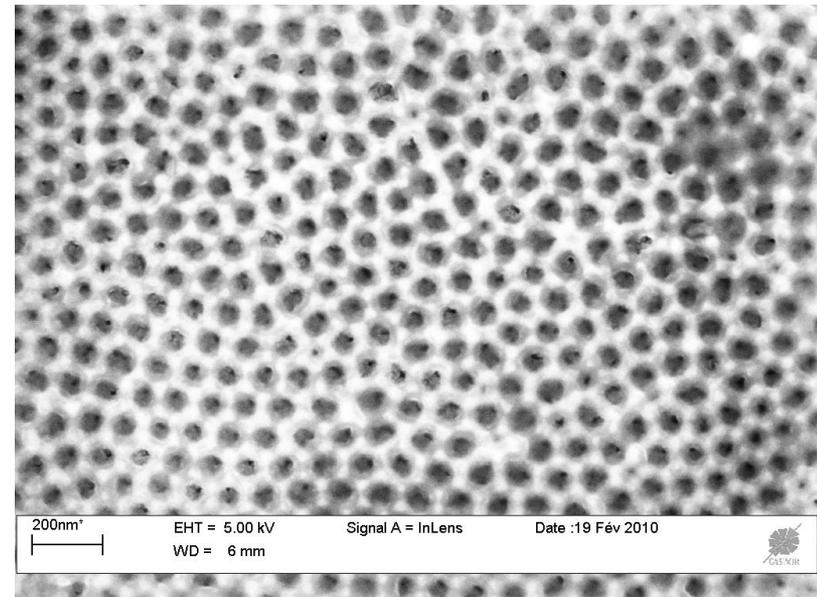
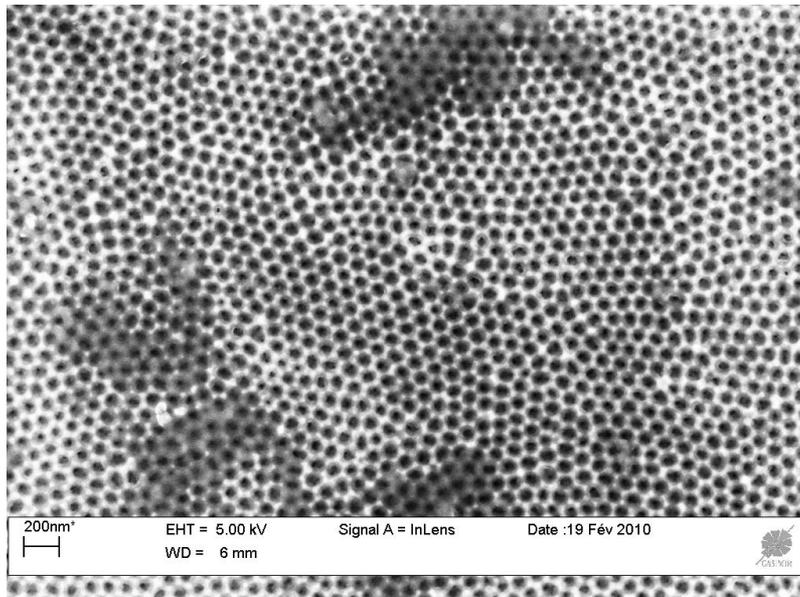
- Deuxième anodisation

- Remasquer l'échantillon avec de l'Apiezon
- Même conditions expérimentales liere anodisation avec un temps plus court
- Echantillons réalisés:

	1) dans l'acide oxalique 0,3M	2) dans H ₃ PO ₄ 6 wt% et CrO ₃ 1,8 wt%	3) dans l'acide oxalique 0,3M
Al1	40V, 17°C, 7h	70°C, 7h	40V, 17°C, 15min
Al2	40V, 2°C, 18h	50°C, 5h	40V, 2°C, 5min
Al3	40V, 17°C, 7h	50°C, 5h	40V, 2°C, 5min
Al4	40V, 2°C, 18h	50°C, 5h	40V, 2°C, 10min

b) Etapes d'anodisation

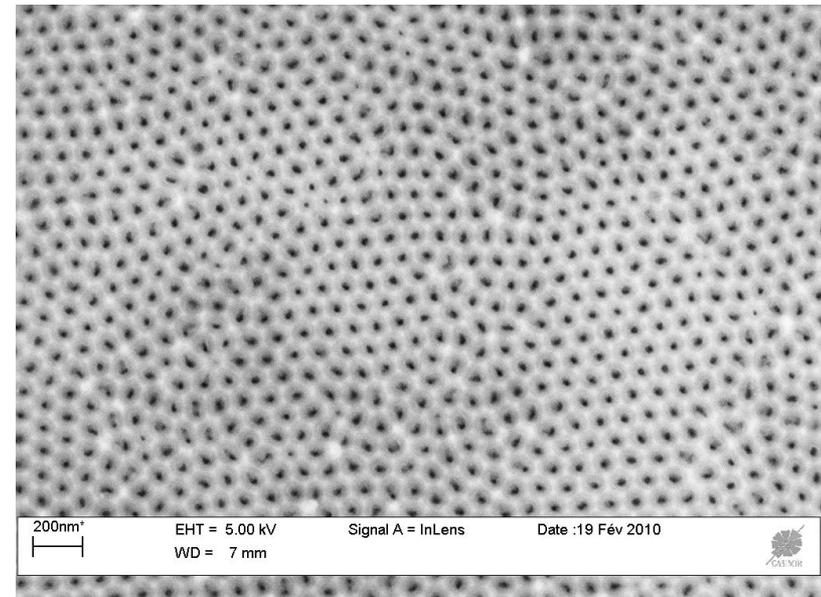
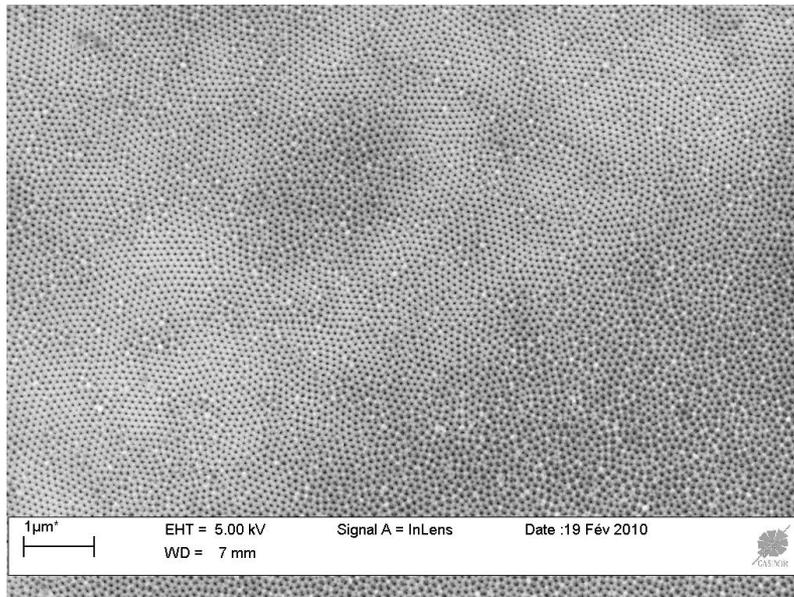
	1) dans l'acide oxalique 0,3M	2) dans H_3PO_4 6 wt% et CrO_3 1,8 wt%	3) dans l'acide oxalique 0,3M
All	40V, 17°C, 7h	70°C, 7h	40V, 17°C, 15min



- Domaines de tailles faibles
- Zones de pores pas bien formés

b) Etapes d'anodisation

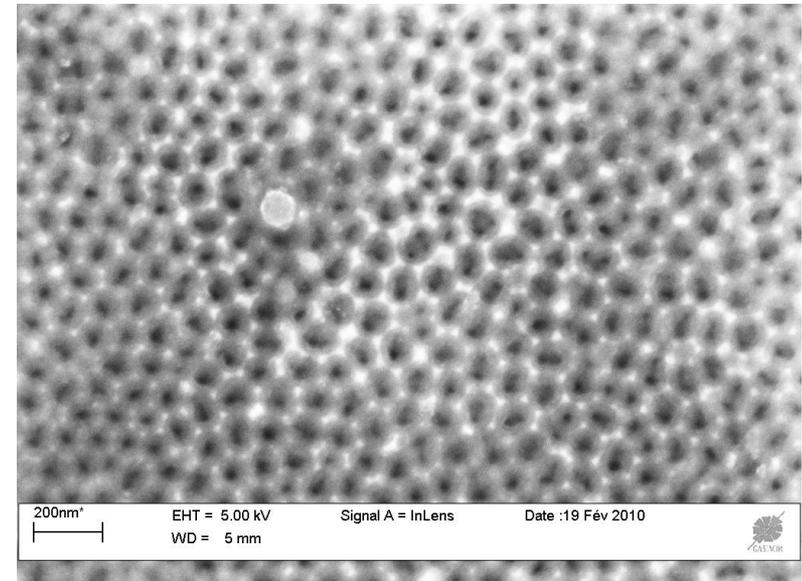
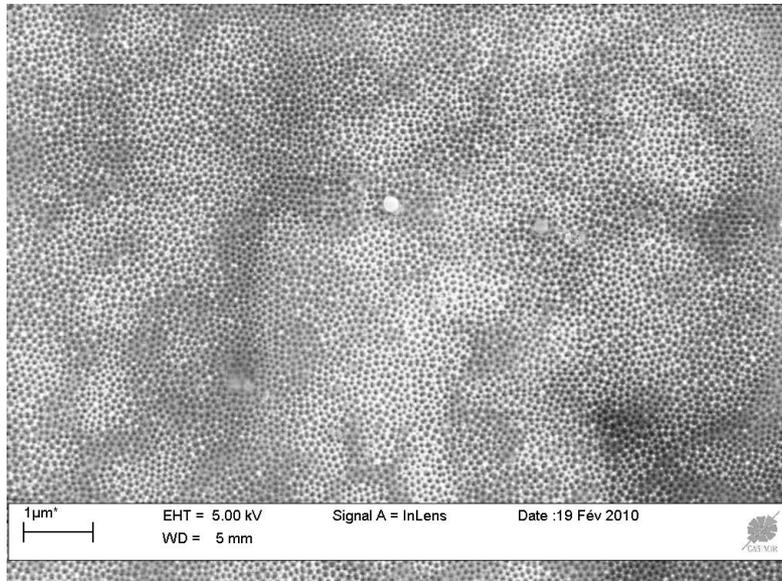
	1) dans l'acide oxalique 0,3M	2) dans H_3PO_4 6 wt% et CrO_3 1,8 wt%	3) dans l'acide oxalique 0,3M
Al2	40V, 2°C, 18h	50°C, 5h	40V, 2°C, 5min



- Vitesse de croissance plus basse
- Réseau de pores plus ordonné
- Domaines plus étendus
- Diamètre des pores pas très important

b) Etapes d'anodisation

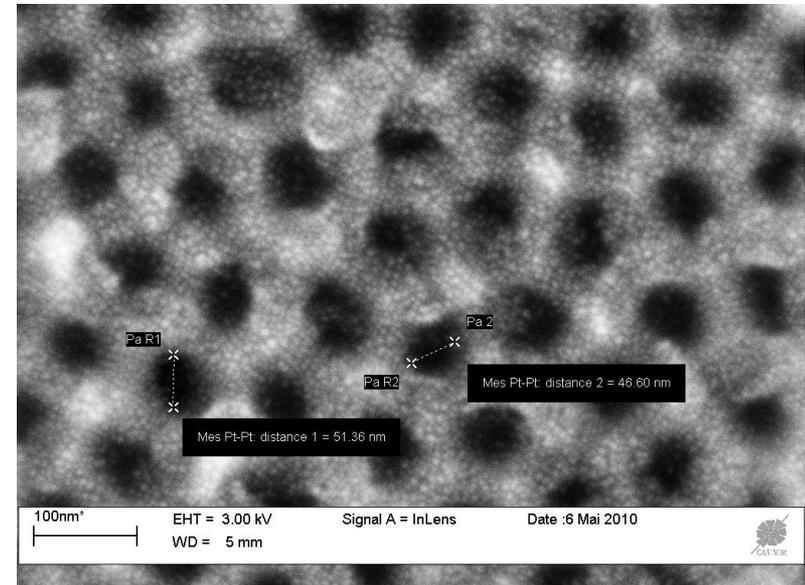
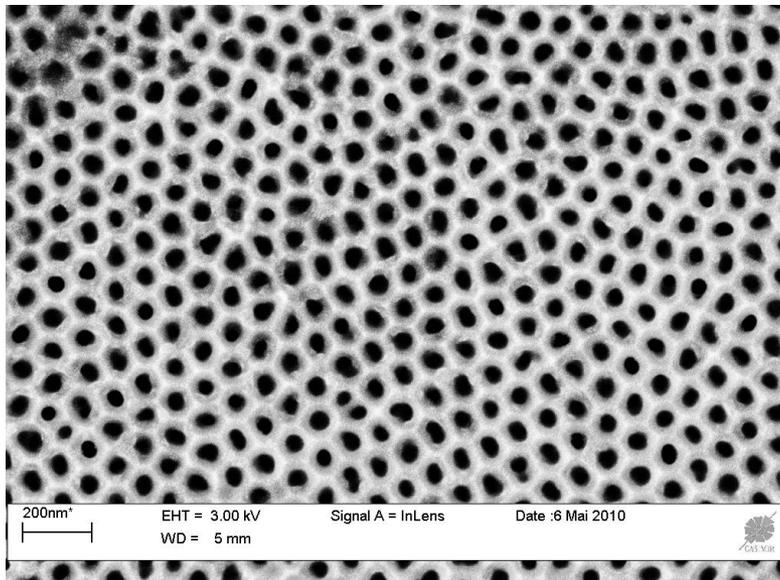
	1) dans l'acide oxalique 0,3M	2) dans H_3PO_4 6 wt% et CrO_3 1,8 wt%	3) dans l'acide oxalique 0,3M
Al3	40V, 17°C, 7h	50°C, 5h	40V, 2°C, 5min



- Pores formés pas régulières
- Domaines de pores déformés

b) Etapes d'anodisation

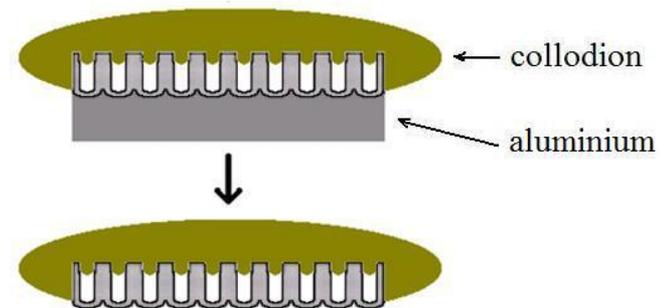
	1) dans l'acide oxalique 0,3M	2) dans H_3PO_4 6 wt% et CrO_3 1,8 wt%	3) dans l'acide oxalique 0,3M
Al4	40V, 2°C , 18h	50°C, 5h	40V, 2°C , 10min



- Couche d'oxyde plus épaisse
- Ordre de diamètres des pores de 50nm

c) Extraction du masque

ENLEVER L'ALUMINIUM →



1. Recouvrir le masque avec Collodion

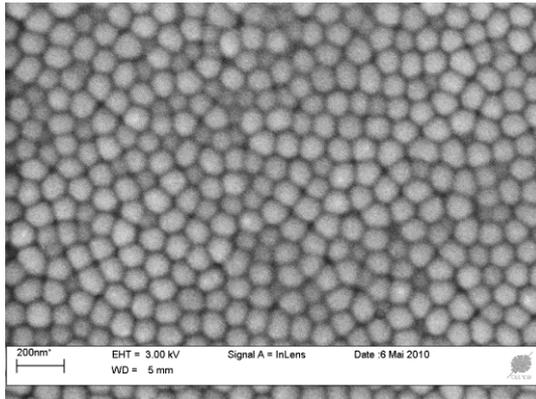
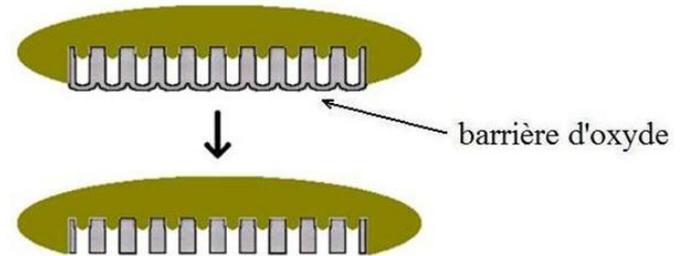
- 0.8ml collodion avec l'iso amyl acétate (8:5)
- spinner: 5000rad/s, 50s
- 3 fois

2. Dissoudre l'aluminium

- solution de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HCl}$
(5g de CuCl_2 avec 50ml de HCl 37wt%)
- 6 minutes

d) Ouverture des pores et dépôt

OUVRIR LA BARRIÈRE D'OXYDE



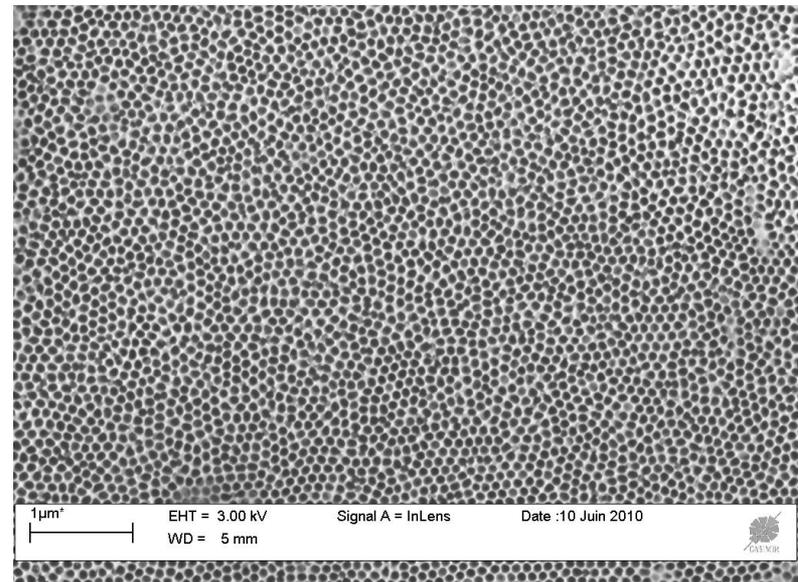
1. Bain d'acide phosphorique

- 5% en masse
- 30°C
- 30 minutes

2. Dépôt sur silicium

3. Enlever la résine

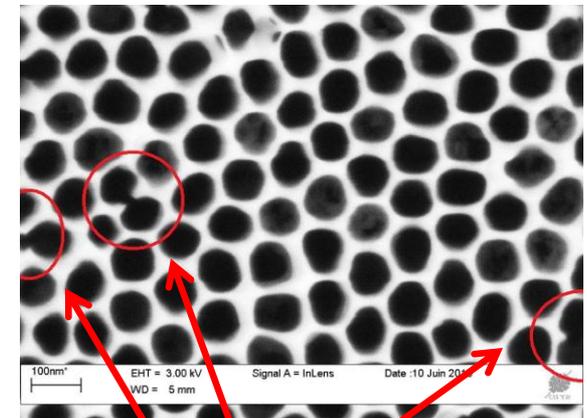
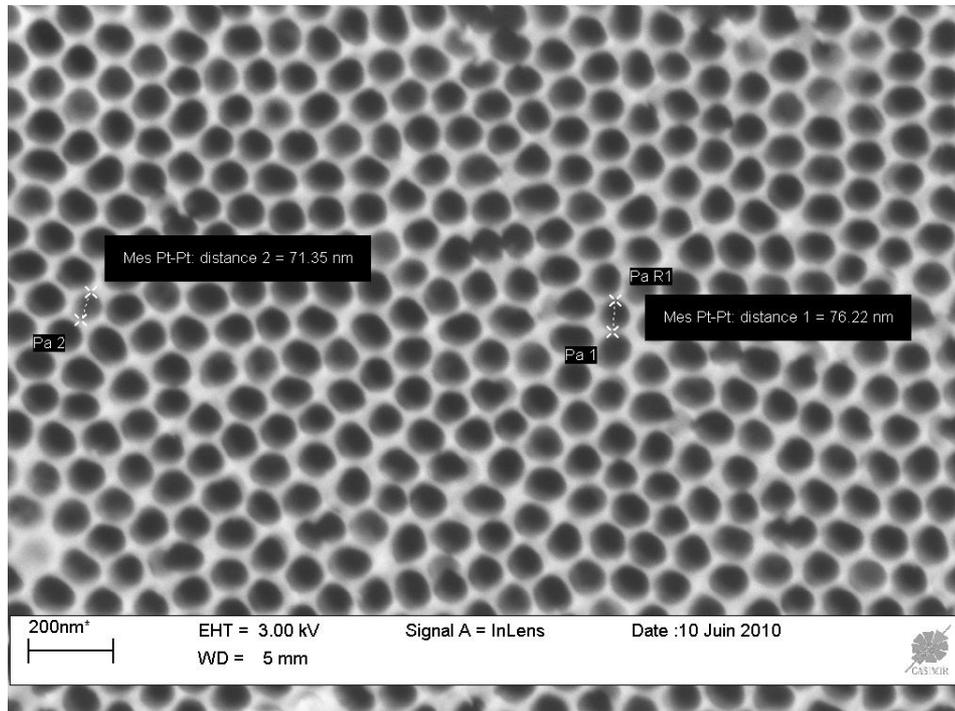
- Iso amyl acétate
- 6 heures



d) Ouverture des pores et dépôt

Caractéristiques du masque

Diamètres des pores: 30 min bain ac. phosphorique: 50 nm ➔ 75nm

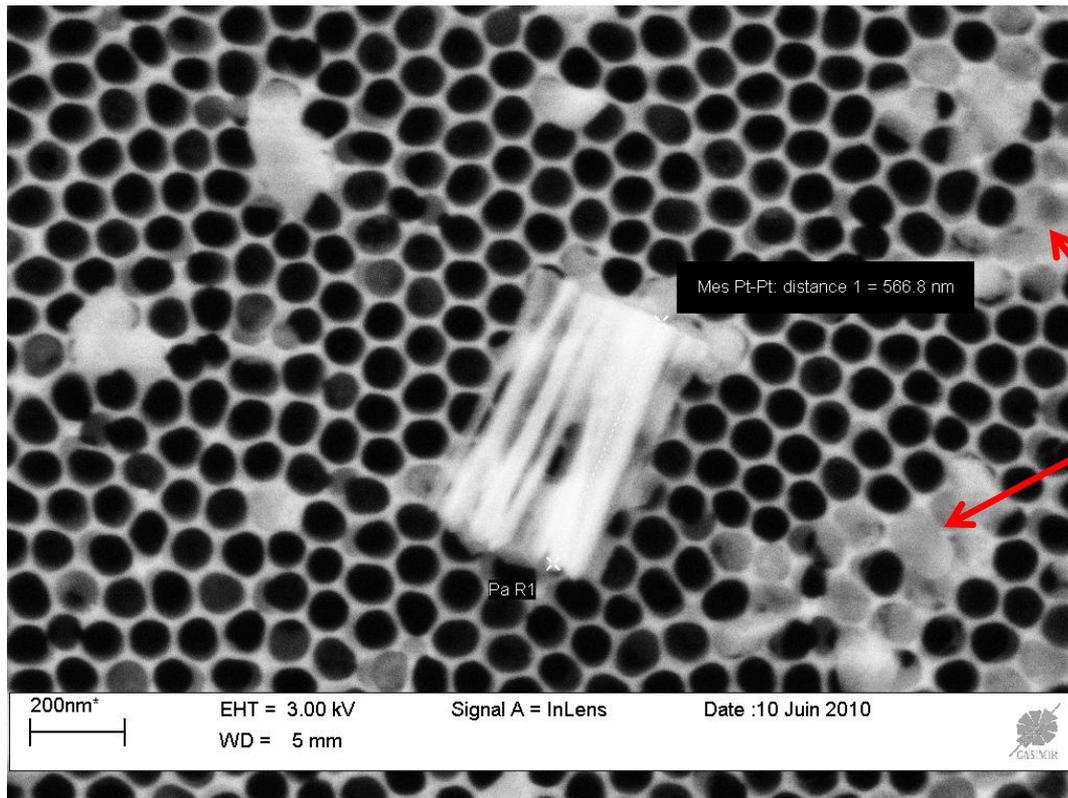


pores contigus unis

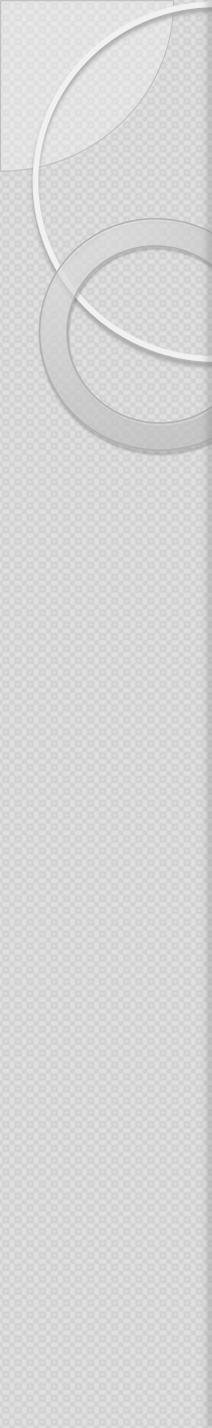
d) Ouverture des pores et dépôt

Caractéristiques du masque

Epaisseur du masque: ordre de 550nm



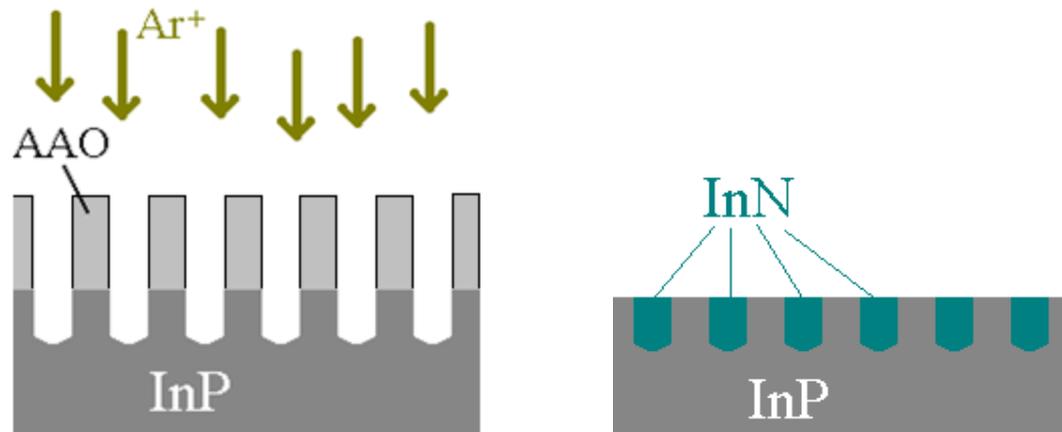
pores bouchés par la résine



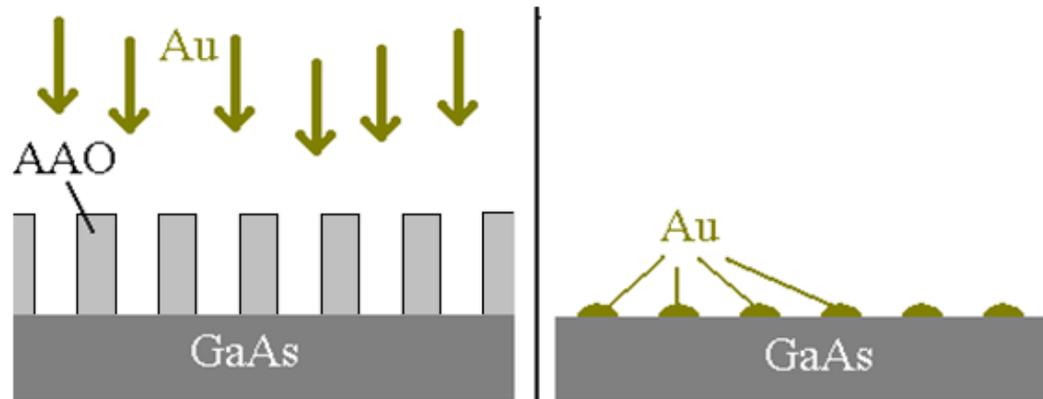
4. Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

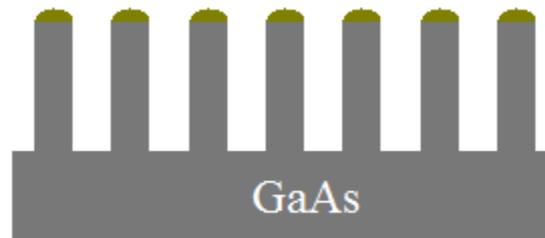
- L'anodisation en deux étapes est une méthode simple, peu onéreuse pour fabriquer des masques nano-poreux en aluminium.
- Matériaux à forte potentialité d'applications notamment pour la fabrication des structures à l'échelle nanométrique.
- Pour la réalisation de nanotrous organisés en surface de différents matériaux.
 - Création de nanopores ordonnés sur InP qui pourrait conduire à l'obtention de couches enfouies d'InN/InP



Conclusion et perspectives



- Dépôt d'or sur substrat de GaAs sur la surface masquée afin de faire croître des nano-fils de GaAs sur GaAs.



Merci de votre attention