

Kapitel 4.5. Nanoporöses Aluminiumoxid (AAO*)

Am Beispiel: Metallische Nanodrähte in AAO

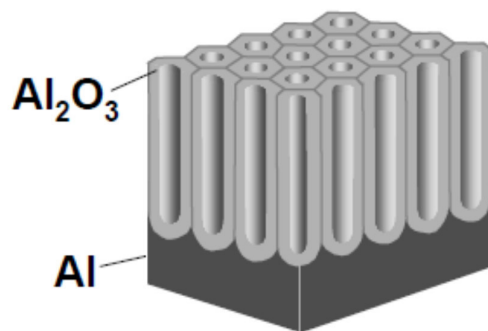
Prozessfolge

1. Herstellung von Templaten mit Nanoporen in Aluminiumoxid durch nasschemisches Ätzen mit äußerer Strom- bzw. Spannungsquelle;
Substrat: Aluminiumfolie oder Aluminiumschicht auf einem Substrat (z.B. Si-Wafer)
2. Entfernen der Al-Oxid-Barrierenschicht am Boden der Poren durch nasschemisches Ätzen
3. Auffüllen der Poren durch elektrolytische Abscheidung mit äußerer Stromquelle (Galvanik)

* AAO – anodisiertes Aluminiumoxid;
meist nanoporöses Aluminiumoxid gemeint

1

Nanoporöses Aluminiumoxid (AAO)



[Abb. aus: Nielsch2002]

- Auffüllen mit Material
- Verwendung als Ätzmaske

2

Mögliche Anwendungen metallischer Nanostrukturen:

- Sensorik
- Magnetische Datenspeicherung

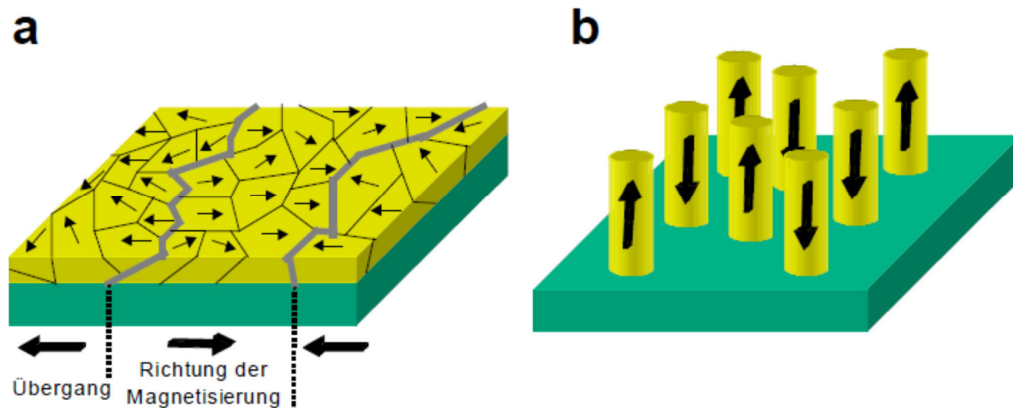


Abb. 1.1: Verfahren der magnetischen Datenspeicherung: (a) Zur Zeit wird eine Information auf 100 bis 1000 ferromagnetische Kristallite verteilt abgespeichert, die in der Ebene magnetisiert sind. (b) Eine zukünftige Alternative ist die Speicherung von Informationseinheiten in je einem Nano-Stabmagneten, der in einem zweidimensionalen Gitter angeordnet und senkrecht zur Ebene des Speichermediums magnetisiert ist.

[Nielsch2002]

3

Elektrochemische Oxidation von Aluminium zu Al_2O_3

a) native Al-Oxidschichten (ca. 3 nm dünne Schichten)

b) Anodische Oxidation mit äußerer Spannungsquelle:

je nach Verfahren:

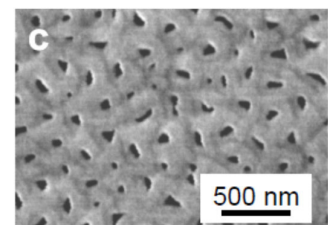
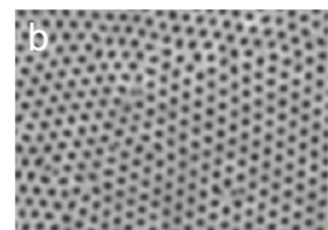
→ **dicke Al-Oxid-Schichten** bis ca. 1 μm (Eloxal-Verfahren).

Dicke abhängig von angelegter Spannung

Verwendung z.B. als Dielektrikum bei Kondensatoren

→ **poröses Al-Oxid**

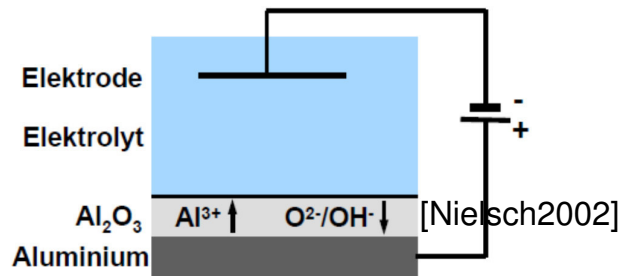
- Porenkanäle ordnen sich selbstorganisiert mit Ausdehnungen von > 10 Gitterabständen
- geordnet oder ungeordnet
- Porenabstand ca. 50-500 nm, Durchmesser ca. 20-80 nm
- Länge der Porenkanäle ca. 0,2-200 μm
max. Länge abhängig von angelegter Spannung;
wachsen linear mit der Zeit
- Verwendung: Korrosionspassivierung/Flugzeugbau, Haushaltswaren- und Möbelveredelung, Template/Nano-Strukturierung



[Nielsch2002]

Anodische Oxidation in saurem Elektrolyten

Reaktion an der Anode:



- hohes el. Feld in Oxidschicht
 → Ionen (Al^{3+} , $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$) können durch die Oxidschicht driften und zu Al_2O_3 reagieren
- Al-Oxid entsteht an der Oxid-Elektrolyt-Grenzfläche und an der Oxid-Metall-Grenzfläche

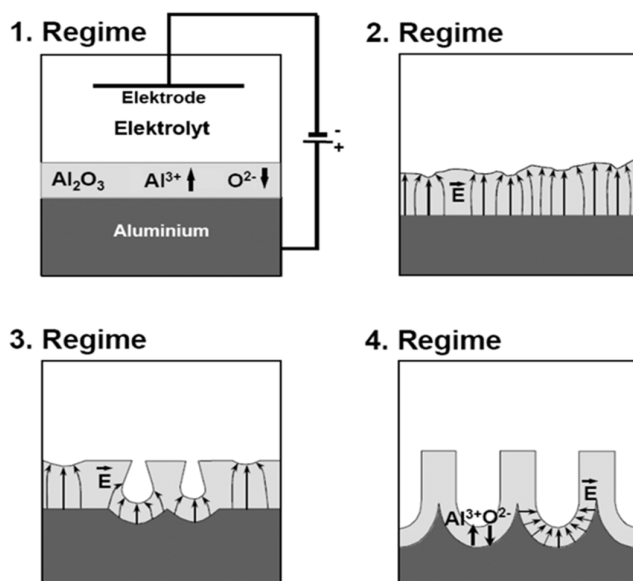
Reaktionsgleichung Anode:

Reaktionsgleichung Kathode:

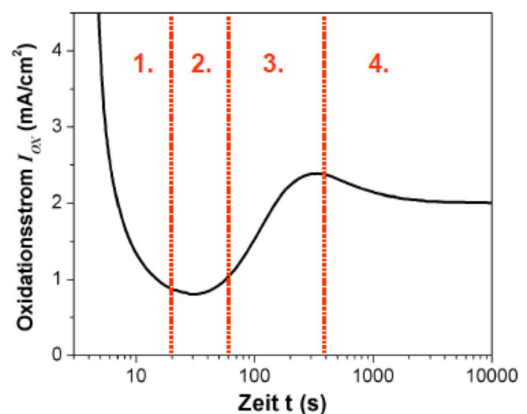
5

Kinetik des Porenwachstums

Porenwachstum in vier Schritten:



[Parkhutik1992]



Zeitlicher Stromverlauf zu Beginn des Porenwachstums bei $U=\text{konst}$ (Elektrolyt und Prozess: 0,3 m Oxalsäure, 1°C, 40V)

[Nielsch2002]

6

Herstellung hochgeordneter Porenstrukturen durch zweistufige Oxidation

a) Erste Anodisierung

Elektrolyt: Oxal-, Schwefel- oder Phosphorsäure

Temp: z.B. 1-3 ° C oder Raumtemperatur

→ dicke poröse Schicht;

an Porenöffnung ungeordnet, an Porenböden geordnet

b) Auflösung der Aluminiumoxidschicht

Selektives Ätzen mit Phosphorsäure (und Chromsäure?*)

→ Al-Oberfläche behält Abdruck der hexagonalen Porenböden, dient als Maske für zweite Anodisierung

c) Zweite Anodisierung

Gleiche Bedingungen wie erste Anodisierung

d) Abdünnen der Barrierenoxidschicht

Ggf. notwendig für anschließendes Auffüllen mit metallischem Material

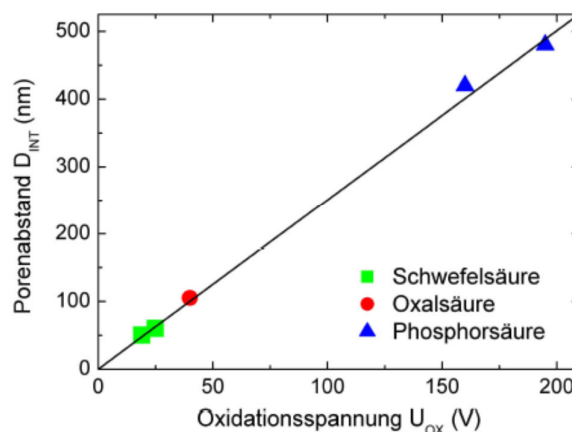
* Chromsäure: Sollte nicht mehr verwendet werden, da Cr(VI) hochtoxisch

[Nielsch2002]

7

Tab. 2.I: Übersicht über die Herstellungsbedingungen geordneter Porenstrukturen.

Elektrolyt	Konzentration c	Zellenspannung U_{ox}	Porenabstand D_{INT}	Entdecker (Jahr)
Oxalsäure	0,3 M	40 V	≈ 100 nm	Masuda et al. (1995)
Schwefelsäure	0,3 M	25 V	≈ 65 nm	Masuda et al. (1997)
Schwefelsäure	2 M	19 V	≈ 50 nm	Jessensky, MPI-Halle (1997)
Phosphorsäure	1 M	160 V	≈ 420 nm	Li, MPI-Halle (1998)
Phosphorsäure	0,1..0,3 M	195 V	≈ 500 nm	Masuda et al. (1998)



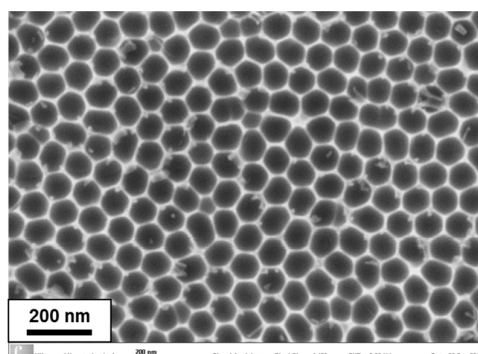
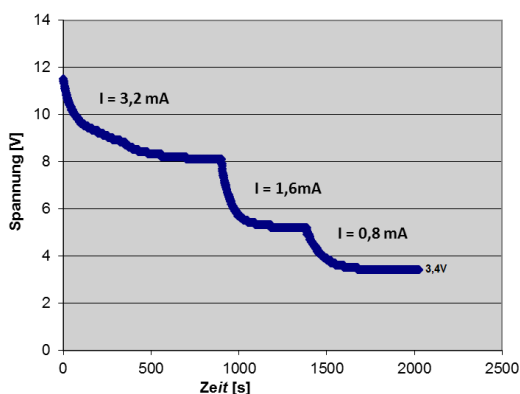
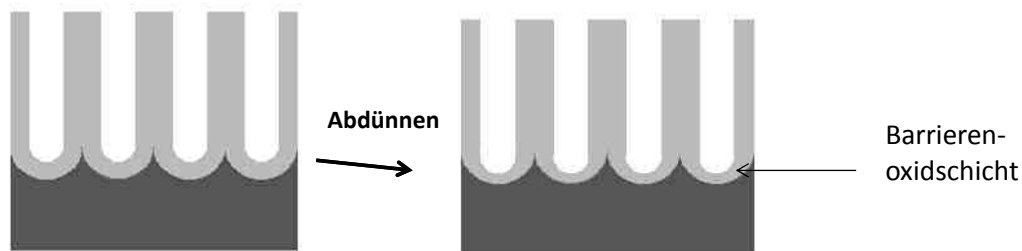
[Nielsch2002]

Abb. 2.6: Gitterkonstante als Funktion der Oxidationsspannung (2.4). Die geordneten Regime (Tab.2. I) sind als Punkte eingezeichnet.

8

Abdünnen der Barrierenoxidschicht:

- Gleicher Versuchsaufbau wie bei der Anodisierung
- Elektrolyt z.B. Phosphorsäure bei 60 °C
- Ziel: ausreichende Leitfähigkeit für nachfolgende Galvanik; 5-6 nm Dicke, Prozess wird stufenartig durchgeführt



[REM-Bild aus Bachelorarbeit Wilhelm 2013]

Abbildung 18: Vollständig freigelegte Porenstruktur nach Erweiterung des Ätzprozesses durch anschließende mechanische Belastung für 1h im Ultraschallbad.

9

Beispiel 1:

Galvanische Befüllung mit Ni für magnetische Anwendungen

Quelle: K. Nielsch, Hochgeordnete ferromagnetische Nanostabensembles, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Februar 2002

Herstellungsmethode:

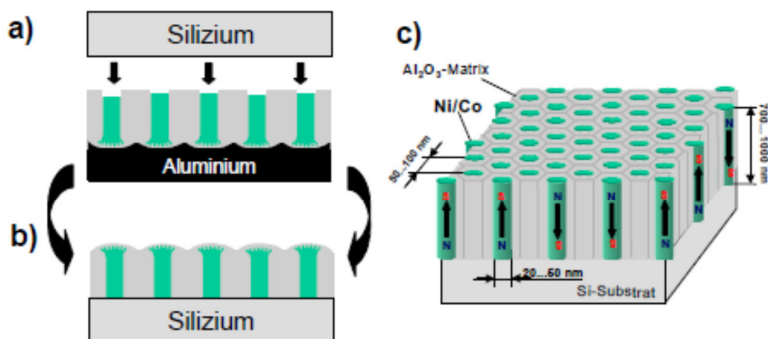


Abb. 5.1: Präparationsschritte für die magnetische Charakterisierung: Auf die gefüllte Probe wird ein Siliziumsubstrat geklebt (a), das Aluminiumsubstrat wird selektiv aufgelöst (b) und die gesamte Probe gewendet. Durch eine fokussierte Ionensputterquelle werden das Barrierenoxid und die Dendritenstruktur entfernt und die Probenoberfläche geglättet (c).

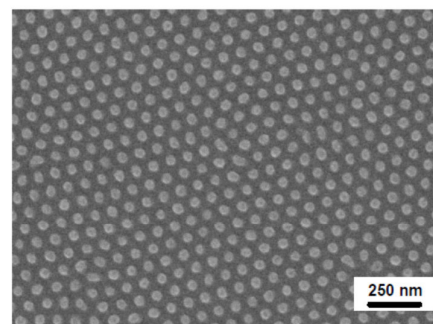
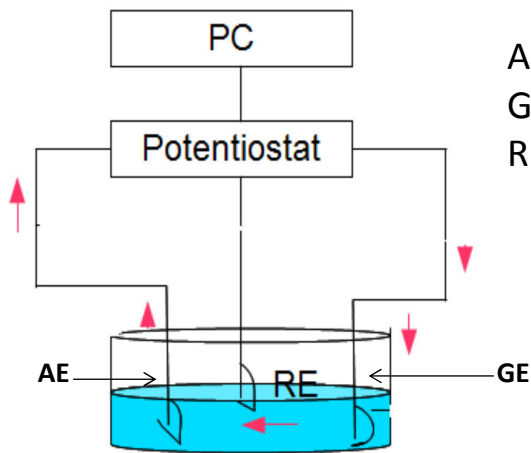


Abb. 5.2: REM-Aufnahme in Draufsicht eines hexagonal geordneten Nickelstabensembles mit $D_{Ni} = 100$ nm, $D_P = 40$ nm und $L \approx 700$ nm, das in eine Al_2O_3 -Porenstruktur eingebettet und auf einem Si-Träger (nicht gezeigt) befestigt ist.

Beispiel 2: Befüllen mit NiFe

NiFe-Galvanik:

- Sulfatbad, 50°C, gepulstes Verfahren
- Dreielektrodenanordnung



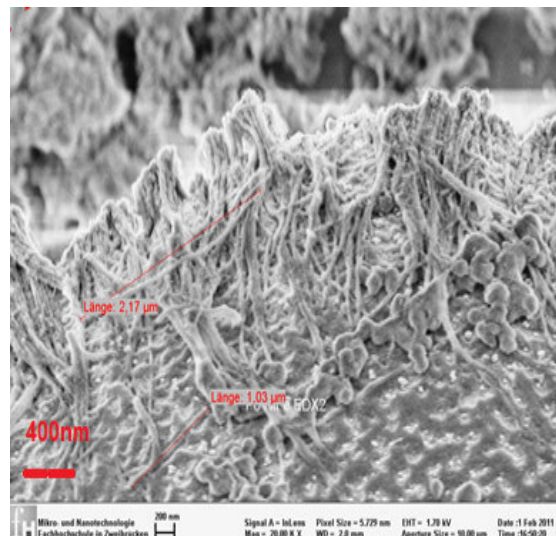
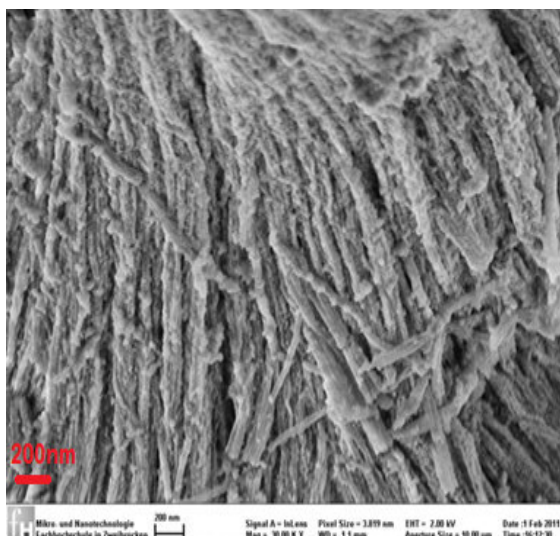
AE: Arbeitselektrode: Al-Template
GE: Gegenelektrode: Platiniertes Ti-Blech
RE: Referenzelektrode: Silber-Silberchlorid

[aus Bachelorarbeit Taib El Khoumssi]

11

Elektrochemische NiFe-Abscheidung

1. Ergebnis nach Auflösen der umgebenden Oxidmatrix mit 1 M Natronlauge für 5 min [Bachelorarbeit ElKhoumssi]



Was können Sie erkennen und interpretieren?

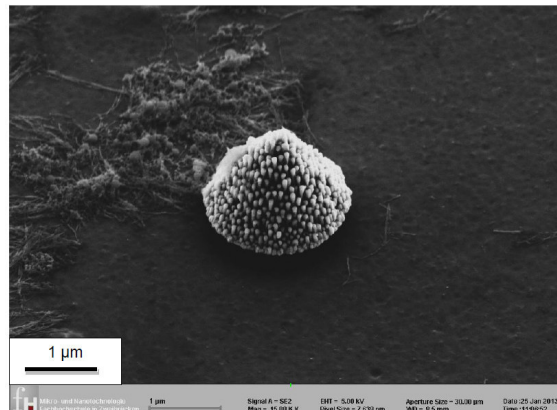
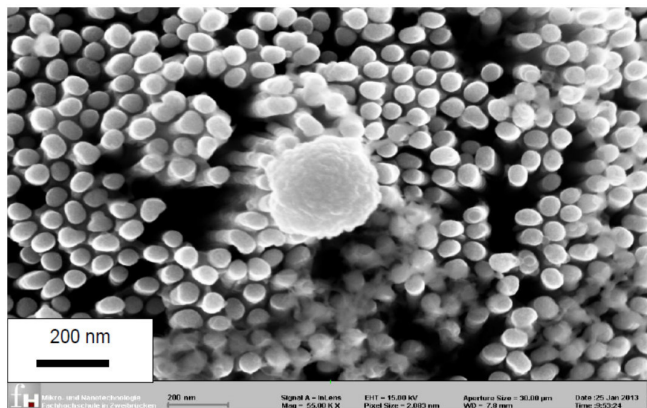
12

2. Ergebnis: NiFe Nanodrähte

Links: nach Entfernen des Aluminiumoxids

Rechts: eine Stelle mit Überwachsung

[Bachelorarbeit Wilhelm 2013]



13

Literatur

[Lei2004] Yong Lei, Wai-Kin Chim: Shape and Size Control of Regularly Arrayed Nanodots Fabricated Using Ultrathin Alumina Masks, *Chem. Mater.* 2005, 17, 580-585

[Nielsch2002] Kornelius Nielsch: Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles: Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, 2002

[Parkhutik1992] V. P. PARKHUTIK, V. I. SHERSHULSKY, Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, *Journal of Physics D: Applied Physics* 1992, 25, 1258.

14