

HARTE ANODISATION VON ALUMINIUM
MIT VERDÜNNTER SCHWEFELSÄURE

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin (Dr. Ing.)

vorgelegt dem
Zentrum für Ingenieurwissenschaften
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre im Range einer Fakultät
(§75 Abs. 1 HSG LSA, §19 Abs. 1 Grundordnung)
von

Kathrin Schwirn

geboren am 17.3.1980 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ulrich Gösele
2. Prof. Dr. Carl Krill III

Eingereicht: 31.03.2008

Für euch, Kinder der Wissenschaft und Weisheit,
haben wir dieses geschrieben.
Erforscht das Buch und suchet euch unsere Ansicht zusammen,
die wir verstreut und an mehreren Orten dargetan haben;
was euch an einem Orte verborgen bleibt,
das haben wir an einem anderen offengelegt,
damit es faßbar werde für eure Weisheit.

Heinrich Cornelius Agrippa von Nettesheim (1486–1535)
De occulta philosophia

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	VI
Einleitung	1
1 Stand der bisherigen Forschung	5
1.1 Weiche Anodisation	5
1.2 Milde Anodisation	8
1.3 Harte Anodisation	13
1.4 Aktuelle Entwicklungen	14
1.5 Zusammenfassung	16
2 Charakterisierung der Porenstrukturen mittels Bildanalyse	18
2.1 Fourierverfahren	18
2.2 Farbcodierung	21
2.3 Bestimmung der Verteilungsfunktionen	22
2.3.1 Datenerfassung	22
2.4 Berechnung von Domänengrößen	25
2.5 Zusammenfassung	29
3 Direkte harte Anodisation	30
3.1 Probenherstellung	30
3.1.1 Ausgangsmaterial	30
3.1.2 Elektrochemische Zelle	31
3.1.3 Probenpräparation	31
3.1.4 Stromdichte- und Spannungsprofil	32
3.2 Porenwachstum	34
3.3 Einfluss der Herstellungsparameter	38
3.3.1 Spannung	38
3.3.2 Stromdichte	39
3.3.3 Barriereoxid	41
3.3.4 Konzentration	44
3.4 Zusammenfassung	47

4	Rissbildung	49
4.1	Überblick	49
4.2	Mikroskopische Rissbildung	50
4.2.1	Rissbildung entlang von Zellgrenzen	50
4.2.2	Zusätzliche mikroskopische Rissbildungen	59
4.3	Makroskopische Rissbildung	60
4.4	Zusammenfassung	61
5	Modifizierte harte Anodisation	62
5.1	Stromdichte- und Spannungsprofil	62
5.1.1	Einfluss der Herstellungsparameter	63
5.1.2	Strukturelle Integrität der modifizierten HA-AAO	68
5.2	Einfluss der Substratdicke	70
5.3	Zusammenfassung	72
6	Oszillation des Porendurchmessers	73
6.1	Direkte HA-AAO	73
6.2	Modifizierte HA-AAO	76
6.3	Zusammenfassung	77
7	Anwendung	78
7.1	Strukturdesign	78
7.2	Zusammenfassung	81
	Zusammenfassung	82
	Literaturverzeichnis	85

Abbildungsverzeichnis

1.1	Stromprofil während milder Anodisation	9
1.2	Die lineare Abhängigkeit des D_{Int} von U	11
2.1	Beispiel einer AAO-Porenstruktur und deren 2D Fourierspektrum	19
2.2	Domänenanalyse durch Fourierverfahren	20
2.3	Domänenbestimmen über Farbcodierung	21
2.4	Schematische Darstellung der Schwellenwertsetzung und Definition der Schwerpunktskoordinaten	23
2.5	Schematische Darstellung zur Berechnung von den Verteilungsfunktionen	24
2.6	Abstandsverteilung und Winkelverteilung einer AAO-Porenstruktur	24
2.7	Stabilitätskriterium und Berechnungen von N_{Tri} und A_{Dom}	27
3.1	Das Strom- und Spannungsprofil direkter HA	33
3.2	Strom- und Spannungsprofil für $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ und $U_T = 15\text{-}25 \text{ V}$	33
3.3	AAO-Porenstruktur für verschiedene Anodisationsstadien	35
3.4	TEM-Querschnitte von AAO-Porenstrukturen	35
3.5	Strukturparameter in Abhängigkeit der Anodisationsstadien	35
3.6	AAO-Porenstruktur für verschiedene Zielspannungen	38
3.7	Strukturparameter in Abhängigkeit der Zielspannung	38
3.8	AAO-Porenstruktur für verschiedene Stromdichten	40
3.9	Strukturparameter in Abhängigkeit der Stromdichten	40
3.10	Die Dicke des Barriereoxides direkte HA-AAO	43
3.11	AAO-Porenstruktur für verschiedene Elektrolytkonzentrationen	45
3.12	Strukturparameter in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration	45
3.13	Spannungsprofile von direkter HA für verschiedene Elektrolytkonzentration	46
4.1	Rissbildung in HA-AAO	50
4.2	Zerstörung des Oxides durch Lagerung unter Laborbedingungen	51
4.3	Dehnungsrisse in HA-AAO Membrane	51
4.4	Hohlräume in AAO-Porenstrukturen	55
4.5	Hohlräume entlang der Zellgrenzen; TEM-Querschnitt	56
4.6	Stromdichteprofil und Temperaturentwicklung während MA und direkte HA	57
4.7	Stress in AAO-Porenstrukturen	59
5.1	Strom- und Spannungsprofil modifizierter HA	63
5.2	Porenentwicklung modifizierte HA bei $U_T = 40 \text{ V}$	64

5.3	Strukturparameter modifizierter HA für $U_T = 40$ V	64
5.4	Porenentwicklung modifizierte HA bei $U_T = 65$ V	65
5.5	Strukturparameter modifizierter HA für $U_T = 65$ V	65
5.6	Barrieroxid modifiziert HA-AAO	67
5.7	Vergleich der Rissbildung zwischen direkter und modifizierter HA	68
5.8	Risse entlang der Zellgrenzen bei modifizierter HA	69
5.9	AAO-Membrane modifizierter HA ($U_T = 40$ V) für unterschiedliche Substratdicken	71
5.10	AAO-Membrane modifizierter HA ($U_T = 65$ V) für unterschiedliche Substratdicken	71
5.11	Al-Substrate nach modifizierter HA	71
6.1	Poren mit Oszillation der Durchmesser bei direkter HA mit $j = 100$ mAcm ⁻²	74
6.2	Poren mit Oszillation im Durchmesser bei direkter HA mit $j = 200$ mAcm ⁻²	75
6.3	Spannungsverlauf für verschiedene Stromdichten ($U_T = 40$ V)	75
6.4	Oszillierende Poren in AAO modifizierte HA	77
7.1	Schematische Darstellung gepulster Anodisation	79
7.2	SEM-Querschnitt einer AAO die durch gepulste Anodisation hergestellt wurde.	80
7.3	Möglichkeiten des Strukturdesign durch gepulste Anodisation	81

Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht über die Herstellungsbedingungen in MA	11
1.2	Übersicht der Strukturparameter HA-AAO	16
2.1	Dreiecke und dazugehörige Werte für die Berechnung der Domänengröße	26
3.1	Parameter der AAO-Porenstruktur direkter HA in Abhängigkeit der Anodisationsstadien	36
3.2	Parameter der AAO-Porenstruktur direkter HA in Abhängigkeit der Spannung	39
3.3	Parameter der AAO-Porenstruktur direkter HA in Abhängigkeit der Stromdichte	40
3.4	Parameter der AAO-Porenstruktur direkter HA in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration	45
3.5	Einfluss von c auf das Stromprofil	46
5.1	Parameter der AAO-Porenstruktur modifizierter HA für $U_T = 40$ V in Abhängigkeit von j	64
5.2	Parameter der AAO-Porenstruktur modifizierter HA für $U_T = 65$ V in Abhängigkeit von j	65

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

α_i	Winkel zwischen den nächsten Nachbarporen
ϵ	Wachstumsrate
ϵ_{el}	Dielektrizitätskonstante
γ	Oberflächenspannung
ω	Änderung der Dicke des Barriereoxides
σ	Standardabweichung
σ^+	Druckspannung
τ	Anodisationszeit nach Erreichen der Zielspannung
τ_T	Anodisationszeit bis zum Erreichen der Zielspannung
A_{Dom}	Domänenfläche
$A_{Dom,max}$	Fläche der größten identifizierten Domäne
A_{Tri}	Dreiecksfläche
c	Konzentration
d_B	Dicke des Barriereoxides
d_i	Abstand zwischen den Nachbarporen
d_M	mittlere Seitenlänge eines Dreiecks aus drei nächste Nachbarporen
$Dev_{\alpha,i}$	Abweichung α_i von 60°
$Dev_{d,i}$	Abweichung d_i von d_M
D_{Int}	mittlere Abstand der nächsten Nachbarporen
DQ	Differenzenquotient
\vec{E}	elektrisches Feldstärke
j	Stromdichte
k	Proportionalitätskonstante
K_S	Säurekonstante
N_P	Anzahl der Poren
N_{Tri}	Anzahl der Dreiecke in einer Domäne
$N_{Tri,max}$	Anzahl der Dreiecke in der größten identifizierten Domäne
p	Porosität
p_B	Druck
r	Radius
R_{cut}	Abbruchradius für die Berechnung von α_i

t	Zeit
Tol_α	Toleranzparameter für α_i
Tol_d	Toleranzparameter für d_i
T_{Ox}	Dicke des AAO
U	Spannung
U_T	Zielspannung
AAO	nanoporöses anodisches Aluminiumoxid
HA	harte Anodisation
MA	milde Anodisation
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
Al	Aluminium
Al_2O_3	Aluminiumoxid
$Al(OH)_3$	Aluminiumhydroxid
C_2MgO_4	Magnesiumoxalat
$H_2C_2O_4$	Oxalsäure
H_2CrO_4	Chromsäure
H_2SO_4	Schwefelsäure
H_3BO_3	Borsäure
H_3PO_4	Phosphorsäure
$H_4C_2O_3$	Glykolsäure
$H_4C_3O_4$	Malonsäure
$H_4C_3O_5$	Tartronsäure
H_5C_2OH	Ethanol
$H_6C_4O_6$	Weinsäure
$H_8C_3O_3$	Glyzerin
$H_8C_6O_7$	Zitronensäure
HCl	Salzsäure
$HClO_4$	Perchlorsäure
HF	Flusssäure
HNO_3	Salpetersäure

Einleitung

Nanoporöses selbstgeordnetes Al_2O_3 (anodisches Aluminiumoxid, AAO) ist eine vielseitige Plattform für verschiedenste Anwendungsmöglichkeiten in Bereichen wie Sensortechnik, Speicherung, Separation und die Herstellung eindimensionaler Nanostrukturen. AAO ist direkt als transparente, harte Membran, mit einseitig oder beidseitig geöffneten Poren, mit hoher Ordnung der Porengeometrie oder als Templat zur gezielten Herstellung von Nanostrukturen nutzbar. [Mar94][Mar96][Che98][Koh04][Ste04][Yam04][Lee05a][Lee05b]

Auf Grund der engen Verteilung der Porendurchmesser in AAO eignen sich diese Membrane für Nanofiltration und- Separationsprozesse von Viren, Proteinen und Biokolloiden. [Tho07]

Werden die porösen Matrixmaterialien mittels einer Polymerlösung oder -schmelze benetzt, die eine niedrige Oberflächenenergie besitzen, bilden sich Polymernanoröhrchen und -nanodrähte aus.[Fox55][Ste02] Spezielle Hochleistungspolymere mit herausragenden mechanischen, thermischen, optischen oder elektronischen Eigenschaften ermöglichen die Nutzung solcher Nanoröhrchen z.B. für die Sensortechnik oder als Minireaktoren. Anwendung finden solche Nanoröhrchen oder Nanodrähte ebenso als biomimetrische Strukturen. Bioinspirierte Haftstrukturen nach dem Vorbild des Geckos sollen so klebstofffreie Fügeverbindungen ermöglichen.[Arz03] Durch geeignete Oberflächenstrukturierung mit kurzen Polymernanodrähten könnte außerdem der Lotuseffekt ausgenutzt werden. Dies ermöglicht die Herstellung selbstreinigender Oberflächen mit Polymernanodrähten. Die Ursache des Lotuseffekts liegt in einer besonderen Oberflächenstruktur, die die Adhäsionskräfte so minimiert, dass schon bei Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung die Kohäsionskräfte innerhalb der Flüssigkeit die Adhäsionskräfte übersteigen und es zu keiner Benetzung kommen kann.[Bar97]

Nanodrähte aus Metallen können durch einen elektrochemischen Abscheidungsprozess in den Poren hergestellt werden. So sind z.B. Nanodrähte aus magnetischen Metallen besonders für hochdichte Speichermedien interessant. Das im Vergleich zu dünnen Filmen erhöhte Volumen pro Flächeneinheit durch Ausdehnung in der dritten Dimension, ermöglicht eine Erhöhung der Datenspeicherdichte.[AlM91][Nie02c]

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass AAO ideale Bedingungen zur Untersuchung von

Zellkultivierungsprozessen liefert. [Hoe07] Die gleichmäßige Strukturierung der AAO dient auch zur Analyse der Diffusion von Pharmazeutika in Zellen als so genannte Drug Delivery Systeme.[End05] Zusätzliche Beschichtung der AAO-Porenoberflächen durch Atomic-Layer-Deposition ermöglichte in den letzten Jahren neue interessante Modifizierungen der AAO-Oberfläche und eröffnete den Weg für neue Anwendungen. So können auf diese Weise Nanoröhrchen aus Palladium erzeugt werden. Diese sind vor allem für die Katalyse, die Sensortechnik oder die Wasserstoffspeicherung interessant.[Ito00][Ela03]

Grundlage für die Herstellung von AAO mit hoher reproduzierbarer Qualität der Porenstrukturen ist hierbei die Arbeit von H. Masuda und M. Fukuda im Jahre 1995.[Mas95] Sie entwickelten den so genannten Zweistufenprozess, bei dem unter bestimmten Bedingungen hexagonale AAO-Porenstrukturen mit hoher Ordnung hergestellt werden können. Diese Strukturen zeichnen sich durch eine sehr enge Porendurchmesserverteilung mit einer Dispersität der Porendurchmesser (Dispersität = Standardabweichung/mittleren Porendurchmesser) von unter 8% aus. Außerdem können Poren mit Aspektverhältnissen (Verhältnis aus Porenlänge zu Porendurchmesser) größer 2000 hergestellt werden. Dieser Prozess findet unter eng definierten Bedingungen statt, außerhalb derer keine Selbstordnung erzielt werden kann. So können AAO-Porenstrukturen nicht mit beliebigen Strukturparameter wie Porendurchmesser oder Porenabstand hergestellt werden. Die niedrige Wachstumsrate des AAO unter diesen Prozessbedingungen führt zu lange Prozesszeiten von 3-5 Tagen. Letzteres ist ein großer Nachteil dieser Prozessführung. Die Anodisation unter diesen Prozessbedingungen wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht, um den Selbstordnungsprozess zu verstehen und neue Prozessparameter für weitere Bereiche der Selbstordnung definieren zu können.[Shi04][Li98][Mas98][Nie02a]

Die Arbeiten von H. Masudas *et al.*, sowie die Arbeiten von anderen Autoren ermöglichten es weiterhin, durch lithographische Vorstrukturierung der Aluminiumoberfläche, Porenstrukturen mit einer perfekt hexagonalen Ordnung (Monodomäne) oder Parametern zu erzeugen, die durch Selbstordnung nicht erreicht werden. Diese Methode besitzt allerdings den Nachteil, dass nur Poren mit wesentlich geringeren Aspektverhältnissen hergestellt werden können, da ab einem bestimmten Aspektverhältnis die geordneten Strukturen in ungeordnete Strukturen zurückfallen. Außerdem ist die lithographische Vorstrukturierung zum jetzigen Zeitpunkt technisch noch relativ aufwändig.[Mas96][Cho03][Lee06b]

Mit dem Ziel, eine schnellere Herstellung von AAO zu ermöglichen und Parameter der Porenstruktur zu realisieren, die mit milder Anodisation nicht erreichbar sind, ist in den letzten Jahren die so genannte harte Anodisation interessant für die Herstellung definierter nanoporöser selbstgeordneter AAO geworden. Die harte Anodisation ist ein Anodisationsprozess, welcher seit den 1950er Jahren in der Industrie angewandt wird. Für

industrielle Anwendung des Anodisationsprozesses ist es vor allem wichtig, dass AAO mit einer hohen Härte und Verschleißfestigkeit hergestellt werden können. Der Prozess sollte aus Kostengründen große Wachstumsraten des AAO und die Nutzung billiger Elektrolyte wie z.B. H_2SO_4 ermöglichen. Auf den Einfluss von Strukturparametern und dem Ordnungsgrad der Porenstruktur wurde weniger Wert gelegt. Aus diesem Grund setzte sich die so genannte harte Anodisation durch. Hier konnten durch hohe elektrische Felder während des Anodisationsprozesses, die erwünschten Eigenschaften erfüllt werden. AAO der harten Anodisation wird mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom hergestellt, als Elektrolyt wird hauptsächlich H_2SO_4 , aber auch H_2CrO_4 und $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, verwendet. Man beobachtet, dass sich durch die Zugabe von Metallsalzen neben den Farbeigenschaften des Oxides auch dessen mechanische und physikalische Eigenschaften ändern. Diese Oxidschichten werden vor allem zur Korrosionspassivierung von Aluminiumteilen im Flugzeugbau und bei der Veredelung von Haushaltswaren und Möbeln aus Aluminium eingesetzt. [Cso61a][Cso61b][Lic60][Cso64][Olb88][Rej05][Joh84][Hec88]

In den letzten Jahren modifizierten verschiedene Gruppen die harte Anodisation und untersuchten die AAO-Porenstrukturen für verschiedene Elektrolyten und Anodisationsbedingungen. So wurde neben Porenstrukturen, die unter der Anwendung von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ hergestellt wurden, auch Porenstrukturen für H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4$ und einer Mischung aus $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und H_2SO_4 untersucht. [Lee06a][Li06][Lee07][Kas07] Ziel der Arbeiten war es, AAO mit hoher Qualität der Porenordnung, mit neuen Strukturparametern und mit deutlich kürzeren Prozesszeiten, als für den Zweistufenprozess benötigt, herzustellen.

Im Jahre 2005 veröffentlichten Chu *et al.* eine Arbeit über Anodisation von Aluminium mit „gealterter“ H_2SO_4 und der harten Anodisation, wie sie für industrielle Zwecke Anwendung findet. Sie erzeugten geordnete AAO-Porenstrukturen mit Spannungen bis zu 70 V und Stromdichten von 200 mAcm^{-2} . [Chu05] Für den gleichen Prozess untersuchten sie auch AAO, das mit einer Anzahl weiterer Säuren hergestellt wurde. [Chu06] Allerdings stellte sich heraus, dass AAO das mit diesem harten Anodisationsprozess hergestellt wird, starke Rissbildung aufweist. Diese ist insbesondere für membranbasierende Anwendungen unerwünscht.

Dennoch, gerade die Anodisation mit H_2SO_4 , ist von großem Interesse. Zum einen, weil dabei Porenstrukturen mit kleineren Porendurchmessern entstehen als bei der Verwendung von anderen Säuren. Porenstrukturen mit kleinen Porendurchmessern sind für viele Anwendungsgebiete der AAO, wie z.B. in der Analytik oder für Anwendungen als Basis magnetischer Nanodrähte für Speichermedien von großem Interesse. Zum anderen ist H_2SO_4 kostengünstiger als andere für die Anodisation verwendete Säuren, was sie attraktiv für großtechnische Herstellung von AAO macht.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die HA unter Verwendung von H_2SO_4 und die dadurch hergestellten AAO hinsichtlich ihrer Prozess- und Strukturparameter zu untersuchen. Die Strukturparameter wurden in Abhängigkeit von der Anodisationszeit, der Spannung, der Stromdichte und der Elektrolytkonzentration untersucht. Ein weiteres Ziel war es, die Rissbildung, die dabei im AAO auftritt, durch eine Modifizierung des HA-Prozesses zu verhindern.

Im **ersten Kapitel** werden die verschiedenen Formen der Anodisationsprozesse und der Stand der bisherigen Forschung vorgestellt. Anschließend, in **Kapitel 2**, wird die Methode zur quantitativen Bestimmung der hergestellten Porenstruktur mittels harter Anodisation mit H_2SO_4 beschrieben. In **Kapitel 3** wird die harte Anodisation mit H_2SO_4 beschrieben und die Abhängigkeit der Strukturparameter von den Prozessbedingungen gezeigt. Die Rissbildung, die bei harter Anodisation mit H_2SO_4 auftritt und die mechanische Stabilität der AAO erheblich beeinträchtigt, wird im **vierten Kapitel** thematisiert. Als mögliche Lösung für dieses Problem wird eine modifizierte harte Anodisation in **Kapitel 5** vorgeschlagen, durch die stabileres AAO hergestellt werden können. In **Kapitel 6** wird das im Rahmen dieser Arbeit erstmals in AAO beobachtete Phänomen der oszillierenden Porendurchmesser beschrieben. Zum Schluss wird eine mögliche Anwendung von harter Anodisation für gezieltes Strukturdesign von AAO in **Kapitel 7** vorgestellt.

Kapitel 1

Herstellung selbstgeordneter AAO: Stand der Forschung

Ziel dieses Kapitels ist es die Formen der Anodisationsprozesse zur Herstellung selbstgeordneter nanoporösen AAO und ihre Anwendungsbereiche vorzustellen und dabei den Stand der bisherigen Forschung aufzuzeigen.

1.1 Untersuchung der Porenbildungsprozesse - Die weiche Anodisation

Zur Untersuchung der Porenbildungsprozesse und der Abhängigkeit der Strukturparameter von den Prozessbedingungen wurde hauptsächlich die weiche Anodisation verwendet. Dabei entsteht ein dünnes AAO welches wenig resistent gegen Umwelteinflüsse ist. Der Begriff der weichen Anodisation wurde in der Literatur als solche lediglich verwendet, um die harter Anodisation von diesem Prozess abzugrenzen.

Die Bildung von Porenstrukturen

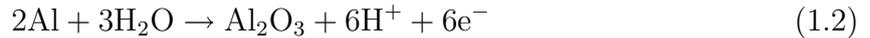
Die spontane Reaktion von Aluminium zu Aluminiumoxid



läuft unter Standardbedingungen freiwillig ab und besitzt eine freie Energie von -864.6 kJ/mol.[Lie98] Daher sind Aluminiumoberflächen an Luft oder in Wasser mit einer dünnen Oxidschicht von wenigen Nanometern überzogen. Durch die Bildung des Oxides wird das Aluminium vor fortschreitender Oxidation geschützt. Wird Aluminium allerdings elektrochemisch oxidiert, man spricht von Anodisieren, können Oxidfilme mit Dicken bis zu $1 \mu\text{m}$ erzeugt werden, was einen Potentialunterschied von 800 V zwischen Aluminiumoberfläche

und Elektrolyten ermöglicht.[Gue37] Bei einem leitfähigen Elektrolyten fällt die gesamte Spannung über der Oxidschicht ab.

An der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche findet die Aufspaltung der Wassermoleküle statt. Die entstehenden O^{2-} und OH^- -Anionen reagieren direkt mit Al-Ionen oder driften auf Grund des hohen elektrischen Feldes durch das Oxid zur Al-Oberfläche.[Loh93] Die Anodenreaktion lautet



An der Metall/Oxid-Grenzfläche wird Aluminium zu Al^{3+} -Kationen oxidiert, welche dort entweder mit den O^{2-} und OH^- -Anionen zu Al_2O_3 reagieren oder durch die Oxidschicht in den Elektrolyten driften. Eine chemische Reaktion innerhalb des Oxides findet nicht statt.[Has94] An dem Formelumsatz sind sechs Elementarladungen beteiligt. Innerhalb des Elektrolyten wird der Strom von frei werdenden Protonen getragen, die an der Katode zu Wasserstoff reduziert werden:



Dadurch entsteht ein geschlossener Stromkreislauf.

Wird für die Anodisation ein Elektrolyt verwendet, der das Oxid an der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche nicht auflöst, ist das Oxidwachstum begrenzt. Die wachsende Oxidschicht stellt eine immer größer werdende Barriere für den Ionentransport dar. Das Wachstum stagniert, wenn das elektrische Feld \vec{E} nicht mehr für die Ionendrift ausreicht.[Fra66] [Tho78] Die Schichtdicke des Oxides T_{Ox} ist proportional zur angelegten Spannung U .

$$T_{Ox} \approx \omega \cdot U \quad (1.4)$$

mit $\omega \approx 1,2-1,4 \text{ nmV}^{-1}$. [Dig69][Osu70][Hun54a][Hun54b] Diese Oxidfilme werden auch als barriereartiges AAO bezeichnet.

Zur Bildung barriereartigen AAO werden schwach saure Elektrolyten (pH = 5-7) mit einer sehr geringen Löslichkeit von Al_2O_3 wie H_3BO_3 , $H_8C_3O_7$ und $H_6C_4O_6$ verwendet. Säuren, in denen Al_2O_3 schwer löslich ist, eignen sich für die Herstellung von porösem AAO, während Säuren in denen Al_2O_3 gut löslich ist, zum Elektropolieren der Al-Oberflächen verwendet werden.[Sie77][Des89] Für die Herstellung von porösem AAO sind Elektrolyte mit niedrigeren pH-Werten (pH \prec 4) wie H_2SO_4 , H_2CrO_4 , $H_2C_2O_4$ und deren Derivate sowie H_3PO_4 geeignet.[Par92][Kel53]

Weiche Anodisation zur Bildung porösen AAO findet unter galvanostatischen Bedingungen und Temperaturen, die deutlich höher als 10°C sind, statt. Während der Anodisation steigt U in den ersten Sekunden stark an, ein barriereartiges AAO wird gebildet.

Dann durchläuft U ein Minimum, da es zu einer teilweisen Auflösung des Oxids kommt. An den Stellen, an den das Oxid stärker aufgelöst wird, kann sich das elektrische Feld fokussieren und Porenkeime ausbilden. Dabei pegelt sich U auf einen quasistationären Wert ein bis die gesamte Oberfläche mit Porenkeimen bedeckt ist. Danach steigt die Spannung weiter an, da es zu einem verstärkten Wachstum des AAO kommt. [Bai74] Untersuchungen zur Abhängigkeit der Strukturparameter von Temperatur, Konzentration und U wurden vor allem in der Phase der quasistationären U unter galvanostatischen Bedingungen untersucht. Der Wert von U unter stationären Bedingungen ist abhängig von der Begrenzung der Stromdichte j , die bei weicher Anodisation verwendet wird. Die in der Literatur angegebenen Werte für j variieren von 10 mAcm^{-2} bis 80 mAcm^{-2} .

Einfluss der Herstellungsparameter

Für die Anodisation unter Bedingungen der weichen Anodisation wurde für die Bildung poröser AAO folgende Beobachtungen gemacht: [Osu70][Woo70][Bai74][Tho78][Shi92]

Es bilden sich Poren im Oxid, die senkrecht zur Substratoberfläche wachsen. Das Oxid am Porenboden, als Barriereoxid bezeichnet, ist halbkugelförmig. Die Poren sind an der Oberseite ungeordnet und unförmig, werden aber in Wachstumsrichtung zunehmend regulärer und haben an der Unterseite eine hexagonale Anordnung und eine runde Porenform.

Unter konstantem j ist U der Hauptfaktor, der die Strukturparameter bestimmt. So sind der Porendurchmesser und der Porenabstand proportional zu U . Wird die Begrenzung von j erhöht, erhält man höher stationäre U und somit größere Porendurchmesser und Porenabstände.

Die Erhöhung von j führt zu einer Abnahme der Dicke des Barriereoxides. Die Ursache wird zurückgeführt auf ein höheres elektrisches Feld \vec{E} das auf das Barriereoxid wirkt und so zu einer Erhöhung der feldinduzierten Oxidauflösung führt. Unterstützt wird dies durch eine thermisch bedingte Oxidauflösung. Außerdem führt die Erhöhung von j zu einer leichten Abnahme der Zellgröße. Wird die Anodisationstemperatur erhöht, nimmt die Wachstumsrate des Oxides ab, da das Verhältnis aus Oxidbildung und Oxidauflösung sich zu Gunsten der Oxidauflösung verschiebt.

Auch eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration c führt zu einer Abnahme der Dicke des Barriereoxides. Erklärt wird dies durch eine Änderung der Verteilung von \vec{E} an den Porenböden, hervorgerufen durch eine stärkere feldinduzierte Auflösung des Barriereoxides in einer stärkeren Säure.

Bailey *et al.* fanden für $0,25 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Anodisationstemperatur 25°C) bei einer Begrenzung von j auf 50 mAcm^{-2} und $U = 120 \text{ V}$ eine Änderung der Dicke des Barriere-

reoxides ω mit U von $0,96 \text{ nmV}^{-1}$ und eine Änderung des mittleren Porenabstand mit U (auch als Proportionalitätskonstante k bezeichnet) von $2,4 \text{ nmV}^{-1}$. Steigt U auf 500 V ergeben sich Werte von $0,92 \text{ nmV}^{-1}$ bzw. $1,65 \text{ nmV}^{-1}$. Für für $1 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wurden für $U = 120 \text{ V}$ Werte von $0,91 \text{ nmV}^{-1}$ und $1,8 \text{ nmV}^{-1}$ bzw. für $U = 500 \text{ V}$ Werte von $0,93 \text{ nmV}^{-1}$ und $1,76 \text{ nmV}^{-1}$ gefunden.[Bai74]

Für H_3PO_4 geben O'Sullivan *et al.* für ω einen Wert von $1,04 \text{ nmV}^{-1}$ und für k einen Wert von $2,27 \text{ nmV}^{-1}$ an. Es wurde mit $0,4 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ bei einer Begrenzung von j auf 50 mAcm^{-2} und 25°C gearbeitet. Die Spannung variiert von 80 V bis 120 V .[Osu70]

Wood *et al.* zeigten für $1,5 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (25°C) bei $j = 10 \text{ mAcm}^{-2}$ eine Proportionalitätskonstante von $2,8 \text{ nmV}^{-1}$ für $U = 14,5 \text{ V}$ und bei $j = 80 \text{ mAcm}^{-2}$ eine Proportionalitätskonstante von $2,49 \text{ nmV}^{-1}$ für $U = 23,5 \text{ V}$. Sie zeigten außerdem, dass eine Erhöhung der Anodisationstemperatur von 0°C auf 27°C zu einer Abnahme von U von 23 V auf 15 V , zu einer Verringerung der Oxiddicke von $53,6 \mu\text{m}$ auf $45 \mu\text{m}$ und zu einer Zunahme der Porendurchmesser von 17 nm auf 30 nm führt.[Woo70]

1.2 Hochgeordnetes AAO - Die milde Anodisation

Um selbstgeordnete AAO mit engen Verteilungen der Porendurchmesser und Proportionalitätskonstanten über die gesamte Oxiddicke zu erhalten, wird die milde Anodisation durchgeführt. Die milde Anodisation (MA) ist der Prozess der Wahl, wenn es um die Herstellung von AAO geht, welches für Anwendungen im nanotechnologischen Bereich und für Nanostrukturierung benötigt wird.

Dieser Prozess findet unter sehr eng definierten Bedingungen statt und verläuft potentiostatisch. Die Stromdichte j wird dabei über die Ionendrift durch das Oxid bestimmt. Im Vergleich zu weicher Anodisation ist j sehr niedrig und konstant. Sie setzt sich zusammen aus j_F , die durch das Filmwachstum und j_P , die durch das Porenwachstum bestimmt wird.[Hoa63] In Abbildung 1.1 ist der Stromprofil während MA schematisch mit den dazugehörigen Porenbildungsstadien dargestellt. Man geht dabei von vier Stadien der Porenbildung aus:[Jes97]

Stadium I

j fällt in diesem Regim exponentiell ab. Es kommt zur Ausbildung eines homogenen planaren barriereartigen Oxides. Dabei ist die Dicke des Oxides T_{Ox} durch die Drift von Anionen und Kationen und somit durch die angelegte Spannung bestimmt.

Stadium II

j erreicht sein Minimum. Ist das Oxid wenig löslich im Elektrolyten, treten Unregelmäßigkeiten in der Oxidoberfläche auf. Diese führen zu einer Fokussierung der Feldlinien und

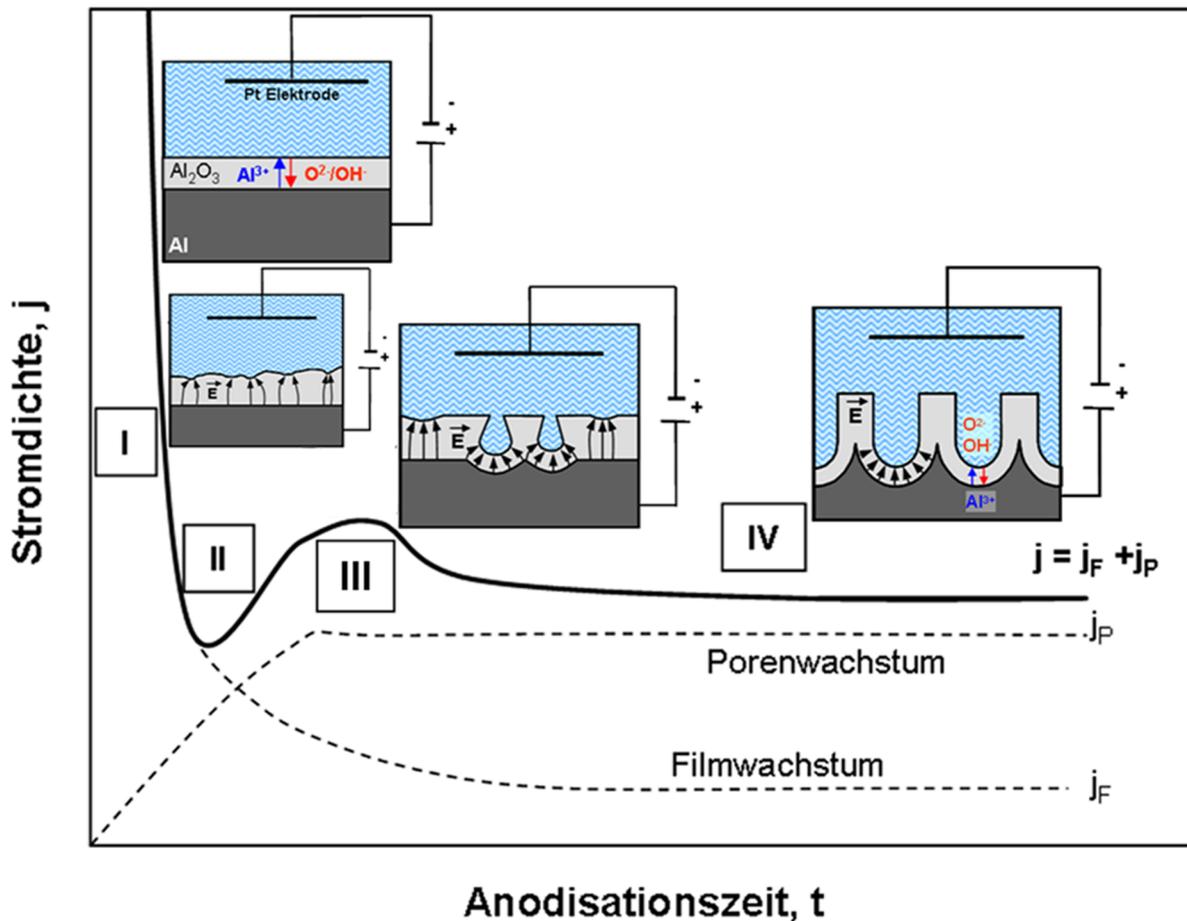


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Stromdichteprofils während einer milden Anodisation und die dazugehörigen Porenbildungsstadien.

zu einer felderhöhten Oxidauflösung.

Stadium III

j steigt wieder an. Die Fokussierung der Feldlinien verstärkt die Ionendrift durch das Oxid und die Oxidauflösung. Vertiefungen in der Barrierschicht entstehen und dienen als Keime zum Porenwachstum. Das Porenwachstum beginnt zufällig verteilt an der Oxidoberfläche.

Stadium IV

Wenn die Oxidoberfläche komplett mit Poren bedeckt ist, nimmt j auf Grund des Absterbens einzelner Poren leicht ab, bis sich ein stabiler mittlerer Porenabstand D_{Int} einstellt. Das Porenwachstum erreicht ein Gleichgewicht, das durch eine feldunterstützte Oxidauflösung an der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche und Oxidbildung an der Metall/Oxid-Grenzfläche gekennzeichnet ist.

Um eine gleichmäßige Ordnung mit geraden Poren über die gesamte Oxiddicke zu erreichen, entwickelten Masuda *et al.* einen zweistufigen MA-Prozess.[Mas95] Während der ersten Anodisation bildete sich, in Abhängigkeit vom gewählten Elektrolyten, innerhalb von 1 bis 2 Tagen eine dicke Oxidschicht, die an den Porenöffnungen völlig ungeordnet ist, aber an den Porenböden einen hohen Ordnungsgrad aufweist. Für nanoporöses AAO, das mit H_2SO_4 hergestellt wird, wird ein optimaler Ordnungsgrad nach 24-48 h erreicht. Wird $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ als Elektrolyt verwendet, benötigt die erste Oxidation 48h, unter Verwendung von H_3PO_4 , 10 h.

Der Oxidfilm der ersten Anodisation wird selektiv mit einer Lösung aus H_3PO_4 und Chrom(VI)oxid (1.8 g CrO_3 , 7.1 g H_3PO_4 , 100ml H_2O) bei einer Temperatur von 45-60 °C entfernt. Auf der Oberfläche des verbliebenen Al bleiben die hexagonal angeordneten Abdrücke der halbkugelförmigen Porenböden zurück.

Diese regelmäßigen Vertiefungen dienen der zweiten Anodisation als Keime für das geordnete Porenwachstum. Während der zweiten Anodisation weist das Porenwachstum von Anfang an einen sehr hohen Ordnungsgrad auf. Die Porenkanäle zeigen über die gesamte Oxiddicke einen konstante Porendurchmesser und -abstände. Die Wachstumsrate ϵ des Oxides für die jeweiligen Elektrolyte liegt bei $5 \mu\text{mh}^{-1}$ für $j \approx 2.5 \text{ mAcm}^{-2}$ (H_2SO_4), $2.5 \mu\text{mh}^{-1}$ für $j \approx 1.3 \text{ mAcm}^{-2}$ ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) und $6 \mu\text{mh}^{-1}$ für $j \approx 3 \text{ mAcm}^{-2}$ (H_3PO_4).

Einfluss der Herstellungsparameter

Die Wahl des Elektrolyten für die Herstellung von AAO durch MA ist auf Grund von pH-Wert und Leitfähigkeit eingeschränkt. Als geeignete Elektrolyte werden Lösungen von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2SO_4 und H_3PO_4 verwendet. Die Temperaturen während MA beträgt 1-3°C.[Jes97][Lie98] Die angelegte Spannung U ist einer der wichtigsten Faktoren welche die Selbstordnung des AAO beeinflusst.[Kel53][Osu70] Wie in Abbildung 1.2 zu sehen ist der mittlere Porenabstand D_{Int} direkt proportional zu U . Die Proportionalitätskonstante k für MA liegt im Bereich $2.5 \text{ nmV}^{-1} \leq k \leq 2.8 \text{ nmV}^{-1}$ (Abbildung 1.2).[Li98][Nie02a] D_{Int} und k stehen zueinander über die Beziehung:

$$D_{Int} = k \cdot U \quad (1.5)$$

Für MA werden $0,3 \text{ mol}^{-1}$ bzw. 2 mol^{-1} H_2SO_4 bei $U = 25 \text{ V}$ bzw. $U = 18.7 \text{ V}$, 0.3 - 0.5 mol^{-1} $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bei $U = 40\text{V}$ und 0.1 mol^{-1} bzw. 0.3 mol^{-1} H_3PO_4 bei $U = 195 \text{ V}$ bzw. $U = 160 \text{ V}$ verwendet. In Tabelle 1.1 sind die während MA verwendeten Säuren mit Konzentration c sowie U und die resultierenden D_{Int} und Wachstumsraten ϵ dargestellt.

Während MA muss die Reaktion gekühlt werden. Dieses minimiert zum einen die Auflösung des Oxides durch den Elektrolyten. Zum anderen verhindert es lokale Tempe-

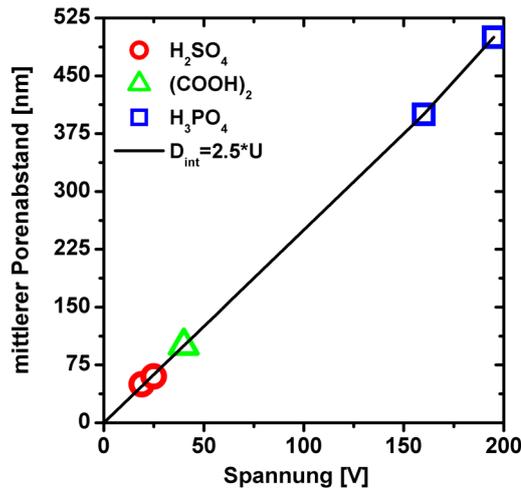


Abbildung 1.2: Die lineare Abhängigkeit D_{Int} von U unter Bedingungen der milden Anodisation.

Säure	c [mol ⁻¹]	U [V]	D_{Int} [nm]	ϵ [μmh^{-1}]
H ₂ SO ₄	2	19	45	5
	0,3	25	63	
H ₂ C ₂ O ₄	0,3	40	100	2,5
H ₃ PO ₄	0,1	160	400	6
	0,3	195	500	

Tabelle 1.1: Übersicht über die Herstellungsbedingungen in MA für geordnete Porenstrukturen. [Mas95][Mas98][Li98]

raturspitzen an der Metall/Oxid-Grenzfläche. Lokale Temperaturspitzen führen zu einer inhomogenen elektrischen Feldverteilung und somit zu einem Durchbruch des Oxides. Zu niedrige Temperaturen wiederum können die Wachstumsrate des Oxides herabsetzen oder den Elektrolyten zum Einfrieren bringen.

Modell zur Bildung hexagonaler Porenstrukturen in MA-AAO

Die Ursachen der Bildung von hexagonal geordneter Porenstrukturen während MA führen Jessensky *et al.* und Li *et al.* auf mechanische Spannungen und die Wanderung der an der Reaktion beteiligten Ionen zurück.[Jes98][Lie98b] Faktoren für eine hexagonale Ordnung der Porenstruktur sind:

- Die Oxidation findet über die gesamte Metall/Oxid-Grenzfläche statt und wird hauptsächlich durch die Drift der O²⁻ und OH⁻-Anionen durch das Oxid bestimmt.
- Die Auflösung des Oxides findet hauptsächlich durch die Hydratationsreaktion des

geformten Oxides statt.

- Während der Bildung porösen AAO driftet ein Teil der Al^{3+} -Kationen durch die bereits gebildete Oxidschicht und gelangt in den Elektrolyten, ohne am Oxidationsprozess teilzunehmen.
- Während des stabilen Porenwachstums herrscht ein Gleichgewicht zwischen Oxidwachstum an der Metall/Oxid-Grenzfläche und Oxidauflösung an der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche. Das Oxid wächst senkrecht zur Substratoberfläche.
- Aluminium wird zu Al_2O_3 umgewandelt. Dabei nimmt Aluminium Sauerstoffatome auf. Das entstandene Al_2O_3 hat ein größeres Volumen als das Aluminium.
- Die Volumenausdehnung führt zu Druckspannung während der Oxidbildung an der Metall/Oxid-Grenzfläche und damit dazu, dass die Porenwände aufwärts geschoben werden.

Bei der Umwandlung von Aluminium zu Al_2O_3 tritt maximal eine Verdopplung des Volumens auf. Aber bei der Anodisation von Aluminium zu porösen AAO verbleiben nicht alles Al_2O_3 im AAO, sondern löst sich im Elektrolyten. Für poröses AAO wurden Volumenausdehnungskoeffizienten ξ zwischen $0.8 \leq \xi \leq 1.8$ in Abhängigkeit von den Anodisationsparametern gemessen.

Wird die Anodisationsspannung U für einen Elektrolyten variiert, verändert sich ξ des entstehenden AAO proportional zu U . Ungeordnetes Porenwachstum wird für $\xi \leq 1.3$ und $\xi > 1.6$ beobachtet. Für $\xi \leq 1.3$ sind die abstoßenden Kräfte zwischen den Porenkanälen nicht ausreichend groß und die Poren sind zufällig verteilt. Für $\xi > 1.6$ verursacht zu hoher mechanische Spannung eine große Anzahl von Gitterfehlern in der Struktur, außerdem nimmt die Domänengröße ab. In beiden Extremen treten Schwankungen im Porendurchmesser und in der Porenform auf.

Die 10 %-Porositätsregel

Die Porendurchmesser D_P der AAO-Porenstruktur werden vor allem durch den pH-Wert bzw. durch die Säurestärke des Elektrolyten beeinflusst. Als Säurestärke bezeichnet man die Neigung von Säuren, Protonen abzugeben. Im Fall der Anodisation mit mehrprotonigen Säuren ist vor allem die Abspaltung des ersten Protons von Bedeutung. Die Stärke einer Säure wird über die Säurekonstante K_S , oder auch Dissoziationskonstante genannt,

$$K_S = \frac{c(H^+)^2}{c} \quad (1.6)$$

charakterisiert. Eine Säure ist umso stärker, je leichter sie ein Proton abgibt.

Entscheidend für die Herstellung von porösem AAO ist die benötigte Felderhöhung zur Oxidauflösung an den Porenböden. Für stärkere Säuren werden hierbei niedrigere Feldstärken bzw. kleinere U benötigt als für schwächere Säuren. Niedrigere U erzeugen im AAO wiederum Porenstrukturen mit kleinerem D_{Int} als höhere U , da U nach Gleichung 1.5 D_{Int} bestimmt. Daraus folgt, will man D_{Int} im geordneten Wachstum variieren, reicht es nicht aus, nur U zu verändern, auch der pH-Wert des Elektrolyten muss angepasst werden. Eine Änderung des D_{Int} erfordert für geordnete Strukturen also auch eine Anpassung des D_P . Da die Volumenausdehnung für geordnetes Porenwachstum ($\xi \approx 1.4-1.5$) unabhängig vom D_P ist, erhält man für geordnete Porenstrukturen immer die gleiche Porosität. Sie beträgt ca. 10 %.[Nie02a][Nie02b] Die Porosität p im hexagonalen Gitter ist definiert durch

$$p = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{D_P}{2D_{Int}} \right)^2 \quad (1.7)$$

1.3 Industrielle Anwendung - Die harte Anodisation

Die harte Anodisation (HA) wurde in den frühen 1950er Jahren im speziellen in der Flugzeugindustrie eingeführt, die Aluminiumkomponenten aufgrund ihres geringen Gewichtes benötigen. Die Bezeichnung „harte Anodisation“ wurde im Laufe der Zeit sowohl für die Herstellung von harten und/oder verschleißfesten anodischen Beschichtungen als auch für die elektrochemische Behandlung von Aluminium, welche zur Bildung von harten und dicken AAO führt, verwendet.[Gab02]

Verschiedene kommerzielle HA-Prozesse wurden entwickelt und patentiert, wie z.B. Martin Hard Coat (MHC), Hardas, Sandford, Hardcoat, Alumilite etc. Diese Prozesse haben gemeinsam, dass sie unter hohen Stromdichten und niedrigen Temperaturen, in der Regel unter 10 °C, und unter Gleichstrom oder durch Wechselstrom überlagerten Gleichstrom stattfinden. Als Elektrolyt wird H_2SO_4 mit variierenden Konzentrationen und zugesetzten Additiven wie $H_2C_2O_4$, C_2MgO_4 , $H_8C_3O_3$, $H_4C_2O_3$ und kommerziellen Additive wie „Sanfran“, „Additive AP777“ oder „Mitai-Lyte“ verwendet. Man unterscheidet dabei zwischen Prozessen, die unter niedriger Spannung ($U \leq 18$ V), mittlerer Spannung ($U \leq 30$ V) und hoher Spannung ($U \leq 100$ V) ablaufen.

Neben der Nutzung der Härte und Verschleißfestigkeit werden harte AAO für Anwendungen genutzt, bei denen gute dielektrische Eigenschaften benötigt werden. Sie sind insbesondere geeignet für Anwendungen unter hohen Temperaturen, bei denen andere dielektrische Materialien sich aufladen, brennen oder zersetzen.

Untersuchungen zur Abhängigkeit von Porosität, Oxiddicke und chemische Zusam-

mensetzung der harten AAO in Abhängigkeit von Temperatur, Stromdichte, Zeit, und des Elektrolyt wurden von Lichtenberger-Bajza *et al.*, Ginsberg *et al.* und John *et al.* durchgeführt. So wurden bei der Anodisation von Reinstaluminium Dicken von 130 μm für $U = 50\text{ V}$ und 200 μm für $U = 70\text{ V}$ ermittelt. Die Dicke des Oxides nimmt für verschiedene Legierungen ab. Für $U = 40\text{-}60\text{ V}$ bei Temperaturen von -1°C bis $+6^\circ\text{C}$ wurde ein Minimum der Porosität von 2-6% gefunden.[Lic60] Das HA-AAO zeigt ein faserigen Aufbau.[Gin63]

Csokan und Wada *et al.* führten Untersuchungen hinsichtlich der Oxidbildung und Wachstumsmechanismen im Vergleich zur weichen Anodisation durch. Csokan spricht von primären und sekundären Reaktionszonen. In den primären Reaktionszonen, die an den Korngrenzen des Al-Substrates zu finden sind, sind die Porenverteilungen irregulär. In den sekundären Reaktionszonen, an den die Bildung von Oxid zu einem späteren Zeitpunkt einsetzt, ordnen sich die Poren konzentrisch um die primären Reaktionszonen an. Die Porenkanäle sind z.T. deformiert und verbogen. [Cso61a][Cso61b][Cso64] Wada *et al.* berichteten von einem Aufbau der Zellwände aus fünf verschiedenen Oxidschichten und Arrowsmith *et al.* von Rissbildung entlang der Zellgrenzen.[Was86][Arr86]

Untersuchungen zur Härte und Verschleißfestigkeit wurden unter anderem von George *et al.*, John *et al.*, Gabe *et al.* und Rejendra *et al.* durchgeführt. [Geo69][Gab02][Rej05][Joh84][Joh85] Es wurden Vickers-Härten bis 450 DPN ermittelt, wobei die Härte der AAO mit j zunimmt. Die harte Anodisation wird unter gleichen Bedingungen durchgeführt, mit Ausnahme der Anodisationstemperatur, die in diesem Falle unter 10°C liegt. Die damit verbundene Unterdrückung der Oxidauflösung durch den Elektrolyten, ermöglicht die Entstehung dicker, harter und verschleißresistenter AAO. Die Ausbildung von Porenstrukturen oder gar geordnete Porenstrukturen sind hier eher untergeordnete Aspekte.

1.4 Aktuelle Entwicklungen - hochgeordnete AAO durch harte Anodisation

Die oben beschriebene milde Anodisation (MA) hat die Nachteile, dass der Prozess erstens sehr zeitaufwändig ist und zweitens, dass Selbstordnung nur in engen Parameterintervallen auftritt. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren für industrielle Anwendungen hinsichtlich Nanostrukturierung unattraktiv. Für praktische Anwendungen ist ein einfacher und schneller Herstellungsprozess notwendig, der außerdem ein weites Spektrum an Strukturparameter in AAO ermöglicht, in dem geordnete Porenstrukturen entstehen.

In den letzten Jahren ist der HA-Prozess für die Herstellung von hochgeordneter AAO in den Mittelpunkt des Interesses gelangt. So zeigte Ono *et al.*, dass in Bereichen, in denen

es auf Grund hoher lokaler Konzentrationen von j zu Durchschlägen im Oxid kommt, hochgeordnete Porendomänen entstehen.[Ono04]

Lee *et al.* zeigten erstmals, dass durch die Modifizierung der HA mechanisch stabile AAO mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ hergestellt werden können. Der Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass Aluminium zuerst kurzzeitig unter MA-Bedingungen anodisiert wird. Dadurch wird das Al-Substrat gegen das höhere elektrische Feld während der anschließenden HA geschützt und ein gleichmäßiges Oxidwachstum gewährleistet. Danach wird U kontrolliert erhöht, bis eine angestrebte Zielspannung U_T erreicht ist. Die Stromdichte j steigt mit Erhöhung von U an und nimmt, nachdem U_T erreicht wurde, exponentiell mit der Zeit ab.[Lee06a] Durch diese Prozessführung ist gewährleistet, dass die gesamte Anodisation spannungskontrolliert bleibt. Dieser Prozess wird nachfolgend als **modifizierte HA** bezeichnet.

Unter Verwendung von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ als Elektrolyt entstehen geordneten Porenstrukturen mit $D_{Int} = 200\text{-}300$ nm bei $U_T = 110\text{-}150$ nm. Es wurden Porositäten von 3% und somit deutlich niedriger als für MA gefunden. Auch k mit $2,0$ nmV^{-1} ist niedriger als für MA. Die Wachstumsrate für modifizierte HA mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ist größer als 50 μmh^{-1} . Lee *et al.* zeigten, dass D_{Int} und k nicht nur durch U sondern auch durch j bestimmt werden.[Lee06a] Für $\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4$ zeigten Lee *et al.* bei $U_T = 125\text{-}140$ V ein k von $1,8\text{-}2$ nmV^{-1} und Wachstumsraten von $30\text{-}80$ μmh^{-1} . [Lee07] Li *et al.* konnten diesen Prozess auf HA mit einem $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Gemisch bei einer Anodisationstemperatur von -10°C übertragen. Bei $U_T = 195$ V mit $j = 100\text{-}400$ mAcm^{-2} ermittelten sie k von $1,75\text{-}1,65$ nmV^{-1} und ω_{HA} von $0,76\text{-}0,62$ nmV^{-1} . Die Wachstumsrate lag bei $60\text{-}50$ μmh^{-1} . [Li06] Almasi Kashi *et al.* zeigten, dass die Zugabe von H_2SO_4 in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zu einer Abnahme von U_T bei der geordnete Porenstrukturen auftritt, führt. [Kas07]

Über die Herstellung von AAO mit geordneten Porenstrukturen unter Verwendung „gealterter“ H_2SO_4 berichteten Chu *et al.* [Chu05] Der Elektrolyt wurde dabei als gealtert bezeichnet, da er vor der eigentlichen HA bereits für andere Anodisationsvorgänge verwendet wurde. Chu *et al.* geben an, dass die verwendete H_2SO_4 so bereits einer Ladung von $10\text{-}20$ Ah ausgesetzt war. Für die HA mit H_2SO_4 , nutzten Chu *et al.* den für industrielle Zwecke verwendete HA-Prozess, der aus einem galvanostatischen und einem potentiostatischen Modus besteht. Dieser Prozess wird nachfolgend als **direkte HA** bezeichnet. Chu *et al.* erhielten Porenstrukturen mit $D_{Int} = 90\text{-}135$ nm bei $U = 40\text{-}70$ V und $j = 160\text{-}200$ mAcm^{-2} , das entspricht einem $k = 2,3\text{-}1,8$ nmV^{-1} . Die Porosität war mit $10\text{-}13,5\%$ leicht höher als für MA. [Chu05] Chu *et al.* untersuchten außerdem die direkte HA für H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4$, $\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_5$, $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_3$ und $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$. [Chu06] Dabei fanden sie D_{Int} von $130\text{-}980$ nm bei $U_T = 70\text{-}450$ V. Die Strukturparameter für die wichtigsten bei direkter und modifizierter HA verwendeten Säuren sind in Tabelle 1.2 angegeben.

Säure		U_T [V]	D_{Int} [nm]	j [mAcm ⁻²]	k [nmV ⁻¹]
H ₂ SO ₄	direkte HA	40-70	90-135	160-200	2,3-1,8
H ₂ C ₂ O ₄	mod. HA	110-140	200-300	30-250	2
H ₄ C ₃ O ₄	mod. HA	125-140		10-50	1,8-2
H ₃ PO ₄	mod. HA	195	320-380	100-400	1,75-1,65

Tabelle 1.2: Übersicht der Strukturparameter in HA-AAO für die wichtigsten verwendeten Säuren. [Chu05][Lee06a][Lee07][Kas07]

Der große Nachteil der direkten HA ist es, dass das entstandene AAO mechanisch sehr instabil ist. So wurden makroskopische und verschiedene Formen von mikroskopischer Rissenbildung gefunden.

1.5 Zusammenfassung

Es wurden die wichtigsten Anodisationsprozesse, die in der Literatur angegeben sind, vorgestellt und erläutert. Dabei wurde auf die verschiedenen Prozessparameter eingegangen und ihr Einfluss auf die Eigenschaften des AAO und die Porenstruktur beschrieben. Man kann bei der Anodisation von Aluminium zwischen weicher Anodisation, milder Anodisation und harter Anodisation unterscheiden, die je nach den gewünschten Eigenschaften des AAO angewandt werden.

In den letzten Jahren ist die harte Anodisation ins Blickfeld des Interesses zur Herstellung hochgeordneter Porenstrukturen gerückt. Ziel ist es dabei, Porenstrukturen mit Parametern herzustellen, die durch milde Anodisation nicht abgedeckt werden können und deutlich kürzere Prozesszeiten benötigen. Dafür wurde die direkte und die modifizierte harte Anodisation für verschiedene Elektrolyte untersucht.

Besonders interessant dabei ist die harte Anodisation mit H₂SO₄. Für die harte Anodisation mit H₂SO₄ zur Herstellung hochgeordneter Porenstrukturen wurde bisher in der Literatur nur über die direkte harte Anodisation berichtet. Allerdings ist das Porenwachstum während der direkten harten Anodisation mit H₂SO₄ und die Abhängigkeit der Strukturparameter von den Prozessbedingungen nur unzureichend verstanden. Außerdem zeigen die dadurch entstehenden AAO ausgeprägte makroskopische und mikroskopische Rissebildung.

Aber gerade die Herstellung von AAO mit H₂SO₄ ist von großem Interesse, weil damit kleinere Porenstrukturen hergestellt werden können, als mit anderen Elektrolyten. Porenstrukturen mit kleinen Porendurchmessern und enger Porendurchmesserverteilung sind insbesondere für analytische Anwendung, zur Herstellung von magnetischen Nanodrähten und für die Nanofiltration von Viren interessant. Ein ökonomischer Vorteil ist, dass H₂SO₄

wesentlich preiswerter ist, als andere für die Anodisation von Aluminium verwendeten Säuren. Daher ist es von hohem Interesse, AAO durch HA mit H_2SO_4 herzustellen, die über eine ausreichende mechanische Stabilität verfügen, um diese für membranbasierte Anwendungen nutzbar zu machen.

In den folgenden Kapiteln wird die direkte harte Anodisation mit H_2SO_4 und der Einfluss der Prozessparameter auf die Porenstruktur gezeigt. Es werden die verschiedenen Formen der Rissbildung im AAO und mögliche Ursachen beschrieben. Anschließend wird auf die modifizierte harte Anodisation mit H_2SO_4 eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, um Rissbildung im AAO zu verhindern.

Kapitel 2

Charakterisierung des geordneten Porenwachstums mittels Bildanalyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Hillebrand am MPI für Mikrostrukturphysik eine Realraummethode entwickelt, die es ermöglicht, neben Verteilungsfunktionen zur Bestimmung von Abständen und Winkeln zwischen den Poren auch die Größe von Domänen zu quantifizieren.[Hil08] Abstands- und Winkelverteilungen, sowie die Domänengröße werden in den nachfolgenden Kapiteln als Strukturparameter der AAO-Porenstrukturen herangezogen und ihre Abhängigkeit von den Prozessparametern untersucht. In diesem Kapitel wird diese Realraummethode beschrieben. Vorher werden zwei weitere Methoden kurz vorgestellt, die aus Fouriertransformation und Winkelberechnung bestehen.

2.1 Fourierverfahren

Im Allgemeinen besitzen selbstgeordnete AAO-Porenstrukturen keine perfekte langreichweitige Periodizität. Vielmehr zeigen sie polykristalline Ordnung, mit Bereichen unterschiedlicher Orientierung bezüglich des Koordinatensystems im Bild. Diese Bereiche werden als Domänen bezeichnet. Die Qualität der Domänenstruktur, besonders deren erzielte Größenverteilung, ist von zentraler Bedeutung hinsichtlich der Nutzung dieser Strukturen für eine Bandbreite von Anwendungen. Herkömmlicherweise werden die Gitterstrukturen durch 2D Fourieranalyse qualitativ beschrieben. Bei der Fourieranalyse werden Abbildungen nach einer Fouriertransformation analysiert. Die Fouriertransformation ist ein Integral, das eine Funktion in seine sinus- und cosinusförmigen Bestandteile zerlegt. Gleichung 2.1 zeigt das Integral der zweidimensionalen Fouriertransformation.

$$F(x', y') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) e^{-j2\pi(xx'+yy')} dx dy \quad (2.1)$$

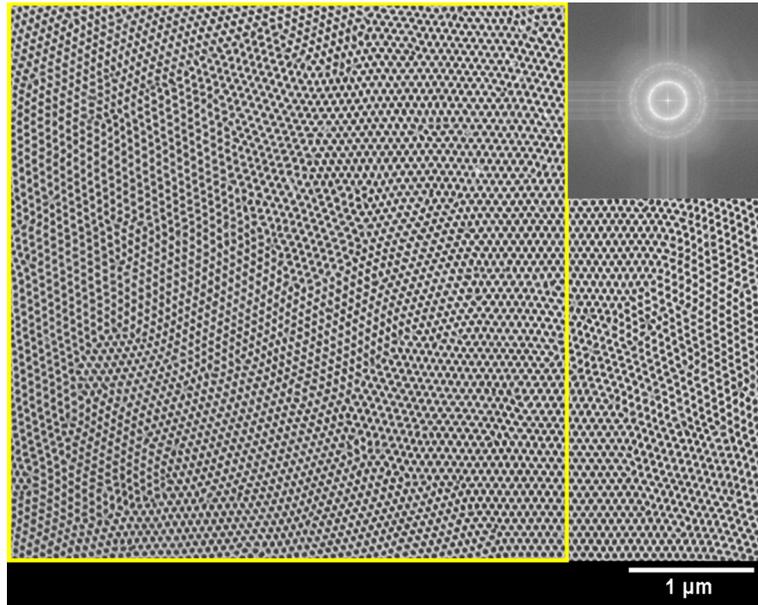


Abbildung 2.1: Beispiel einer AAO-Porenstruktur ($U = 25 \text{ V}$, $c = 0,3 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ MA}$) und deren 2D Fourierspektrum.

Dabei sind (x,y) die Bildkoordinaten im Realraum und (x',y') die Bildkoordinaten im Fourierraum. Für die Fourieranalyse digitaler Abbildungen wird die diskrete Fourierreihe verwendet.

$$F(x', y') = \sum_{x=0}^{N_1-1} \sum_{y=0}^{N_2-1} f(x, y) e^{-j2\pi(\frac{x'x}{N_1} + \frac{y'y}{N_2})} \quad (2.2)$$

Sie ist dadurch charakterisiert, dass jeder Bildpunkt einer Abbildung zu jedem Punkt im Fourierraum beiträgt, d.h. die Abbildung wird in ihre Raumfrequenzen zerlegt. Bildanteile mit gleichen Eigenschaften im Realraum (z.B. Abstände und Orientierung) werden im Fourierraum dabei in einem Punkt abgebildet. Durch die Fourieranalyse werden wichtige Eigenschaften der abgebildeten Struktur zugänglich. Sie liefert Aussagen zur Bildauflösung, Kontrastübertragung und Eigenschaften wie Periodizität, Symmetrie, Vorzugsorientierungen und statistische Daten im Realraum.[Hil84] Allerdings können mit der Fourieranalyse keine Aussagen über lokale Eigenschaften gemacht werden. Ein praktisches Beispiel der Fourieranalyse ist die Fraunhofersche Beugung an hochauflösenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Kristallgitterstrukturen.

Abbildung 2.1 zeigt die geöffnete Rückseite einer AAO-Porenstruktur die durch MA bei $U = 25 \text{ V}$ hergestellt wurde. Man sieht Poren mit hexagonaler Anordnung und Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung und Größe. An dem durch einen gelben Rahmen gekennzeichneten Bildabschnitt wurde eine Fourieranalyse durchgeführt, deren Ergebnis in der Abbildung rechts oben zu sehen ist.

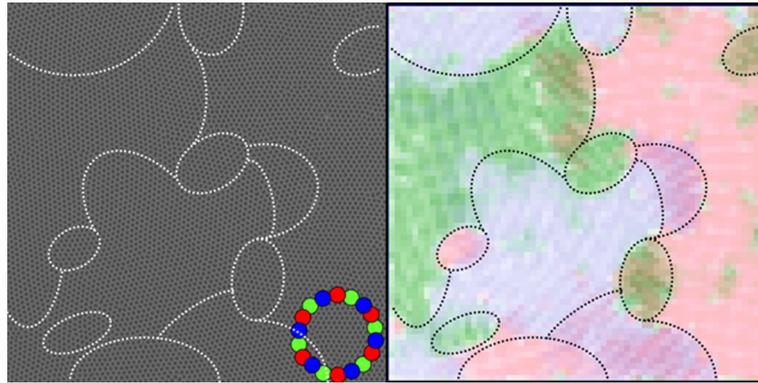


Abbildung 2.2: Domänenanalyse einer AAO-Porenstruktur durch geeignete Filterwahl bei der Rückführung eines Fourierpektrums: Originalabbildung mit Fourierfilter und Ergebnis nach Rücktransformation. Die gepunkteten Linien symbolisieren die Domänengrenzen.

Das Fourierpektrum dieser Porenstruktur ist gekennzeichnet durch mehrere konzentrische Ringe, die mit zunehmendem Radius an Intensität verlieren. Diese Ringe repräsentieren verschiedene Abstände in der Porenstruktur, wobei die Radien der Ringe umgekehrt proportional zu den Abständen im Realraum sind. Der kleinste Ring repräsentiert den Abstand zwischen den nächsten Nachbarporen. Die größeren Ringe resultieren von kleineren Abständen in der Abbildung, wie z.B. die Dicke der Zellwände. Abstände von Nachbarporen höherer Ordnung werden nicht wiedergegeben. Der Ring der nächsten Nachbarporen ist sehr dünn, d.h. klar abgegrenzt. Das deutet darauf hin, dass auch die Verteilung dieser Porenabstände eng ist. Da die Struktur polykristalline Ordnung aufweist (Domänen mit verschiedener Orientierung der Porenordnung) sind die Ringe kontinuierlich. Im Falle monokristalliner Ordnung würden aus dem Ring diskrete Reflexe entstehen. Die Streifen im Fourierpektrum sind durch die Bildränder verursacht, die zu einer Störung der Fouriertransformation führt.

$$f(x, y) = \sum_{x'=0}^{N_1-1} \sum_{y'=0}^{N_2-1} F(x, y) e^{j2\pi(\frac{x'}{N_1} + \frac{y'}{N_2})} \quad (2.3)$$

Nutzt man für die Rücktransformation (Gleichung 2.3) des Fourierpektrums geeignete Filter, können die Informationen aus dem Spektrum gezielt in den Realraum überführt werden. Dadurch können z.B. auch die einzelnen Domänen qualitativ wiedergegeben werden. So zeigt Abbildung 2.2 die REM-Aufnahme einer AAO-Porenstruktur, an der eine Fourieranalyse durchgeführt wurde. Das Fourierpektrum der Abbildung wurde genutzt, um durch geeignete Filterwahl die Domänenstruktur zu analysieren. Dabei wurde die Ringstruktur des Fourierpektrums in Kreisbogenabschnitte mit einem Öffnungswinkel von 20° unterteilt, die jeweils für die Rücktransformation genutzt wurden. Der Filter ist sche-

matisch in der Originalabbildung gezeigt. Bei der Rücktransformation wurden jeweils die Kreisbogenabschnitte gleicher Farbe simultan genutzt und die drei entstandenen Bilder (rot-blau-grün) anschließend übereinander gelegt. Die einzelnen Farben im gefilterten Bild korrespondieren mit der Farbgebung der 6x3 Filter der Rücktransformationen.

2.2 Domänenbestimmung über Farbcodierung

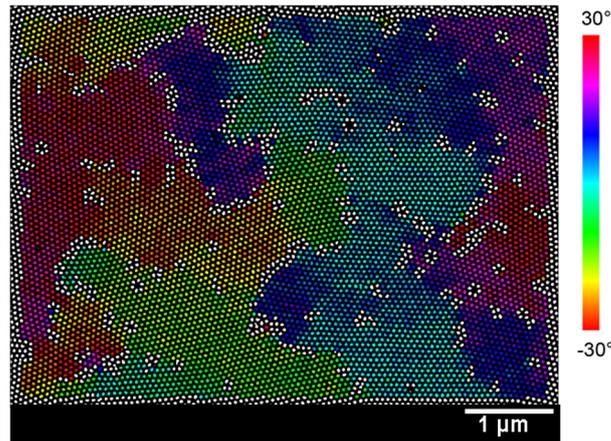


Abbildung 2.3: Farbcodierung der Porenstruktur in Abbildung 2.1 die einzelnen Domänen bestimmt und visualisiert.

Abbildung 2.3 zeigt eine Farbcodierung, der bereits in Abbildung 2.1 vorgestellten Porenstruktur, die die Porenorientierung der Domänen sichtbar macht. Das Konzept der Farbcodierung wurde von Dr. Frank Müller am MPI für Mikrostrukturphysik entwickelt und beruht auf der Annahme, dass der Übergang von einer Domäne in eine Nachbarmäne mit einer gewissen Drehung in der Ausrichtung der Porenstruktur einhergeht. Für eine Porenstruktur mit perfekter hexagonaler Ordnung würde genau eine Domäne angezeigt werden, da alle Poren die gleiche Ausrichtung zum Koordinatensystem des Bildes hätten. Allerdings weisen reale Porenstrukturen Drehungen in der Ausrichtung auf, die durch Fehlstellen und Bereiche mit weniger Ordnung verursacht werden.

Denkt man sich nun Linien zwischen einer Pore und ihren jeweiligen sechs Nachbarporen, lässt sich der Winkel zwischen diesen sechs Linien und der Referenzrichtung berechnen. Durch Addition bzw. Subtraktion von Mehrfachen von 60° können diese Winkel in ein Intervall von $[-30^\circ, 30^\circ]$ zur Referenzrichtung gebracht werden. Der Mittelwert der sechs so reduzierten Winkel ergibt die relative Ausrichtung des Sechsecks gegenüber der Referenzrichtung.

Bereiche aus Sechsecken mit gleicher Winkelorientierung werden so durch die gleiche Farbe der Poren angegeben. Poren die keine sechs nächsten Nachbarn aufweisen können,

bleiben weiß und demonstrieren somit Fehlstellen oder Bereiche niedriger Ordnung.

2.3 Bestimmung der Paar- und Winkelverteilungsfunktionen

Als weitere Methode zur Untersuchung der selbstgeordneten Porenstrukturen dienen Paar- und Winkelverteilungsfunktionen. Mit diesen Verteilungsfunktionen können Porenabstände und Winkel zwischen nächsten Nachbarporen und Nachbarporen höherer Ordnung bestimmt werden. Verteilungsfunktionen werden zur Analyse von Nah- und Fernordnung herangezogen, allerdings können dadurch nicht Domäneneigenschaften beschrieben werden. Die Berechnung von Paar- und Winkelverteilungsfunktionen wurde in dieser Arbeit zur Berechnung des mittleren Abstands D_{Int} und des mittleren Winkels α zwischen den nächsten Nachbarporen und der dazugehörigen Standardabweichungen σ der untersuchten Porenstrukturen herangezogen.

2.3.1 Datenerfassung

Als Ausgangsinformation für die Analyse von AAO-Porenstrukturen hinsichtlich ihres Ordnungsgrades dienen deren REM-Abbildungen. Diese Abbildungen werden mit dem Bildanalyseprogramm ImageJ quantitativ ausgewertet.[Ras06] Dabei werden durch einen gesetzten Schwellenwert Poren und Matrix der Struktur definiert und die Schwerpunktskoordinaten (x, y) jeder Poren in der Abbildung bestimmt. Abbildung 2.4 zeigt die Schwellenwertsetzung in einem Bildausschnitt. Dabei steht der schwarze Bereich für die Poren und der weiße Bereich für die Matrix der Struktur. Derartige Datensätze sind die Voraussetzung für die anschließenden Berechnungen.

Die Schwellenwertsetzung dient außerdem zur Bestimmung der Porosität der Porenstrukturen. Dabei ergibt sich die Porosität aus der Fläche der Poren im Verhältnis zur Gesamtfläche. Der Nachteil dieser Methode ist es, dass die Schwellenwertsetzung subjektiv erfolgt.

Die Kriterien zur Beurteilung des Ordnungsgrades der selbstgeordneten Porenstrukturen sind die Paarverteilungsfunktionen der Porenabstände zwischen den nächsten Porennachbarn und Porennachbarn höherer Ordnung, sowie die Winkel zwischen den nächsten Porennachbarn. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Bestimmung a) der Abstände und b) der Winkel zwischen den einzelnen Poren. Abbildung 2.5c) soll verdeutlichen welche Poren als nächste Nachbarporen und zweiter und dritter Ordnung betrachtet werden. Auf Grund der hexagonalen Ordnung sind die Nachbarporen höherer Ordnung nicht äquidistant um die zentrale Pore angeordnet. Dadurch entsteht jeweils ein doppeltes Maximum in der Ab-

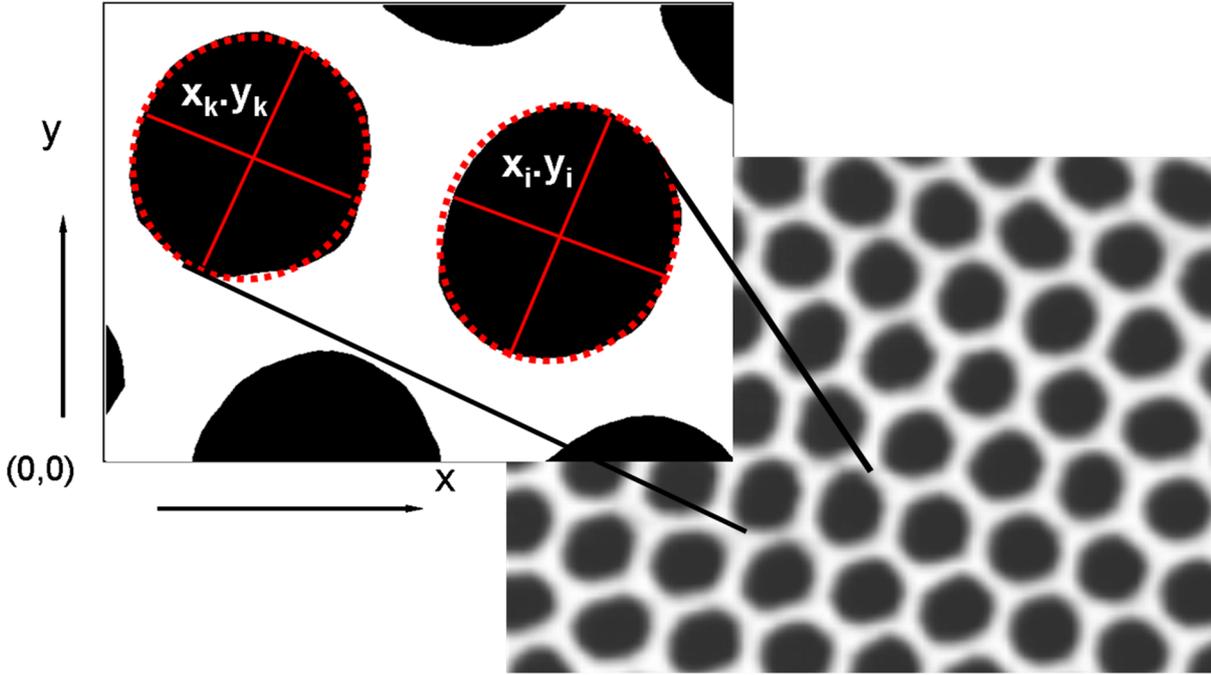


Abbildung 2.4: Die Schwellenwertsetzung an einem vergrößerten REM-Bildausschnitt einer AAO-Porenstruktur und die schematische Darstellung der Definition von Schwerpunktskoordinaten.

standsverteilung. Die Anzahl der Nachbarporen höherer Ordnung ist ein Vielfaches von sechs.

Der Abstand einer Pore k mit (x_k, y_k) zu einer Pore i mit (x_i, y_i) wird bestimmt über

$$d_i = \sqrt{(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2} \quad (2.4)$$

Diese Beziehung wird auf jede Pore in Bezug zu jeder anderen Pore angewandt. Der Winkel zwischen einer Pore k mit (x_k, y_k) zu einer nächsten Nachbarpore i mit (x_i, y_i) wird bestimmt über

$$\alpha_i = 180^\circ \cdot \frac{\arctan 2 \frac{(y_i - y_k)}{(x_i - x_k)}}{\pi} \quad (2.5)$$

Diese Beziehung wird auf jede Pore zu jeder ihrer nächsten Nachbarporen angewandt.

Für die Bestimmung der Winkelverteilung wird ein Abbruchradius R_{cut} als Abbruchkriterium benötigt. Durch die Einbeziehung von R_{cut} werden nur die Poren als nächste Nachbarporen i betrachtet, die innerhalb des Abbruchradius R_{cut} zu Pore k liegen. R_{cut} ergibt sich aus dem Minimum zwischen dem ersten und zweiten Maximum der Abstandsverteilung. Die Ergebnisse aus Gleichung 2.5 werden anschließend hinsichtlich der Quadranten und des Vorzeichens angepasst, ihres Wertes aufsteigend aufgelistet und daraus ihre Verteilungsfunktion bestimmt. Ideale hexagonaler Porenstrukturen haben eine enge

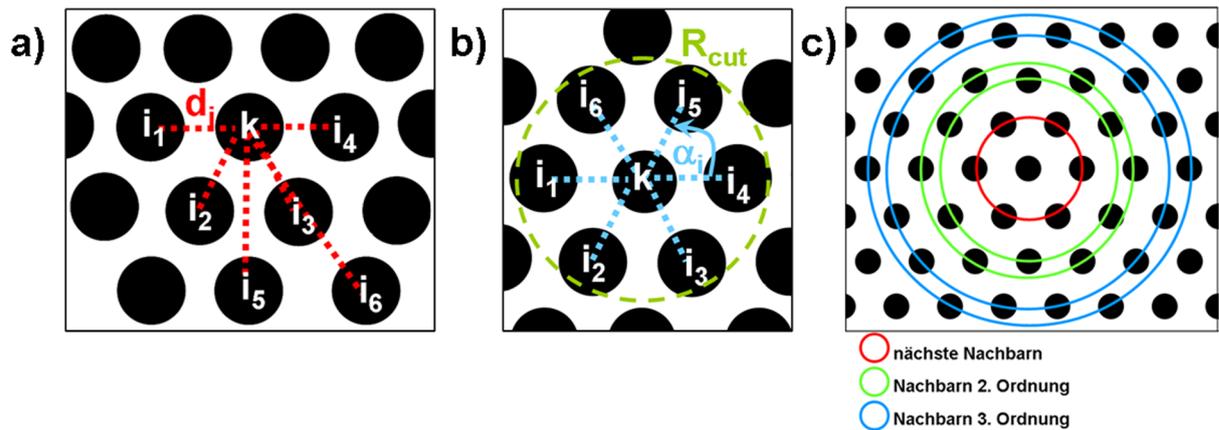


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Bestimmung der a) Paarverteilungsfunktion und b) der Winkelverteilungsfunktion von benachbarten Poren; c) zeigt schematisch die nächsten Nachbarnporen sowie Nachbarporen 2. und 3. Ordnung einer Pore.

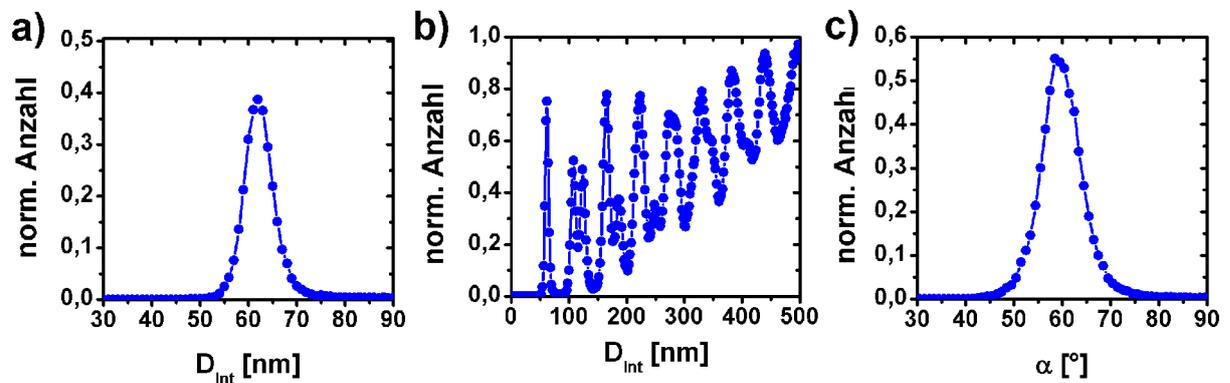


Abbildung 2.6: Die Ergebnisse der Berechnung von: a) der Abstandsverteilung für die nächsten Porennachbarn, b) der Abstandsverteilung Porennachbarn höherer Ordnung und c) der Winkelverteilung innerhalb R_{cut} aus der AAO-Porenstruktur in Abbildung 2.1.

Winkelverteilungsfunktion mit einem Maximum bei 60° .

Die Abstandsverteilung für a) den nächsten Porennachbarn, b) die Porennachbarn höherer Ordnung und c) die Winkelverteilung des Beispiels in Bild 2.1 zeigt die Abbildung 2.6. Die Abstandsverteilung zeigt einen hohen Grad von Ordnung mit ausgeprägter Langreichweite; nächste Nachbarnporen und Nachbarporen höherer Ordnung zeigen ausgeprägte Minima zwischen hohen Scheitelpunkten. Die unterschiedlichen Werte für die Maxima der nächsten Nachbarnporen in 2.6a) und 2.6b) ergeben sich aus unterschiedlichen Schrittweiten während der Abstandsberechnung. So wurde für 2.6a) mit einer Schrittweite von 1 nm gerechnet, in 2.6b) aber mit einer Schrittweite von 2 nm. Für die Winkelverteilung ergibt sich für dieses Beispiel eine nahezu ideale hexagonale Porenverteilung, d.h. eine schmale Verteilung mit hohem Maximum bei 60° . Einzelne Defekte in der Porenstruktur

oder Domänengrenzen werden in den Paarverteilungsfunktionen nicht wiedergegeben.

2.4 Berechnung von Domänengrößen

Um Domänen quantitativ zu bestimmen, wurde das oben beschriebenen Verfahren wie folgt weiterentwickelt. Für jede Pore k wird mit zwei nächsten Nachbarporen i_1 und i_2 innerhalb von R_{cut} ein Dreieck gebildet. Im Idealfall ist jede Pore mit sechs solcher gleichseitigen Dreiecke umgeben. Jedes dieser Dreiecke wird durch seine Eckporen (k, i_1, i_2) definiert und für eine anschließende Domänenberechnung gelistet. Man erhält so ein zweidimensionales Gitter aus Dreiecken. In einem unendlichen idealen zweidimensionalen Gitter ohne Defekte und Domänengrenzen mit einer Porenanzahl N_P ist die Anzahl der Dreiecke N_{Tri}

$$N_{Tri} = 2 \cdot N_P \quad (2.6)$$

Allerdings kommt es in Abbildungen von AAO-Porenstrukturen auf Grund des Bildrandes und Abweichungen im Gitter durch strukturelle Defekte oder fehlende Poren wie z.B. beim Übergang von einer Domäne in eine andere Domäne zu einer Abnahme von N_{Tri} gegenüber dem Idealfall.

Um die Gültigkeit hexagonale Struktur zu bestimmen, muss zuerst die Abweichung der Dreiecke vom Idealfall berechnet werden.[Mat07] Unter der Annahme, ein Dreieck wird aus den Schwerpunktskoordinaten $(x_k, y_k), (x_{i_1}, y_{i_1}), (x_{i_2}, y_{i_2})$ der Poren (k, i_1, i_2) gebildet, können die Dreiecksseiten d_k, d_{i_1}, d_{i_2} und Winkel $\alpha_k, \alpha_{i_1}, \alpha_{i_2}$ mit Hilfe der Gleichungen 2.4 und 2.5 berechnet werden. Die mittlere Seitenlänge d_M und mittlerer Winkel α_M des Dreiecks ergeben sind dann aus

$$d_M = \frac{d_k + d_{i_1} + d_{i_2}}{3} \quad (2.7)$$

und

$$\alpha_M = \frac{\alpha_k + \alpha_{i_1} + \alpha_{i_2}}{3} = 60^\circ \quad (2.8)$$

Die Abweichung $Dev_{d,i}$ der tatsächlichen Dreiecksseiten und die Abweichung $Dev_{\alpha,i}$ der tatsächlichen Winkel von d_M und α_M in % wird bestimmt über

$$Dev_{d,i} = 100 \cdot \frac{\sqrt{\frac{(d_M - d_k)^2 + (d_M - d_{i_1})^2 + (d_M - d_{i_2})^2}{3}}}{d_M} \quad (2.9)$$

und

$$Dev_{\alpha,i} = 100 \cdot \frac{\sqrt{\frac{(\alpha_M - \alpha_k)^2 + (\alpha_M - \alpha_{i1})^2 + (\alpha_M - \alpha_{i3})^2}{3}}}{\alpha_M} \quad (2.10)$$

Auf diese Weise kann die Information aus der Abbildung einer selbstgeordneten AAO-Porenstrukturen in einen Datensatz, bestehend aus Dreiecksindizes und dazugehörigen Werten für die Abweichung vom Mittelwert, wie ein Tabelle 2.1 angegeben, gebildet werden. Kleine Werte für $Dev_{d,i}$ und $Dev_{\alpha,i}$ stehen dabei für hohe lokale Ordnung der hexagonalen Porenstruktur mit nahezu perfekten gleichseitigen Dreiecken.

Eine Domäne ist definiert als ein Ensemble benachbarter Porendreiecke mit hoher Ordnung, umgeben von Bereichen mit niedrigerer Ordnung. Die Einführung der Toleranzparameter für die Dreieckseiten Tol_d und die Winkel Tol_α ermöglicht es, Domänenbereiche der Porenstruktur zu identifizieren, in denen die hexagonale Koordination der Poren hoch genug ist, wenn

$$Dev_{d,i} \leq Tol_d \text{ und } Dev_{\alpha,i} \leq Tol_\alpha \quad (2.11)$$

ist und von Bereichen zu unterscheiden, in denen die hexagonale Koordination der Poren unzureichend ist, in denen gilt

$$Dev_{d,i} > Tol_d \text{ und } Dev_{\alpha,i} > Tol_\alpha \quad (2.12)$$

D.h. es werden nur die Dreiecke in die anschließende Berechnung der Domänengröße einbezogen, die das Toleranzkriterium 2.11 erfüllen. Die Anzahl der Dreiecke in einer Domäne wird durch ein Ausbreitungsalgorithmus (spread algorithm) berechnet. Hierbei gilt die Bedingung, dass ein Dreieck mit einem Nachbardreieck, innerhalb einer Domäne, eine Seite beziehungsweise zwei Poren gemeinsam haben muss. Wird dieses nicht erfüllt, wird das aktuelle Dreieck einer neuen Domäne zugeordnet.

Dieser Algorithmus wurde für einen Datensatz bis 30000 Dreiecken ausgelegt. Zu Beginn werden alle Dreiecke von der Berechnung ausgeschlossen, für die das Kriterium 2.12

Tri	k	i_1	i_2	$Dev_{d,i}$	$Dev_{\alpha,i}$
1	1	3	4	5,2	8,3
2	1	4	2	7,3	11,7
3	2	4	5	7,0	11,0
4	3	6	4	5,0	7,9
5	4	6	7	6,6	10,2
6	4	7	5	8,4	13,6

Tabelle 2.1: Dreiecksindizes eines Dreiecks (Tri) mit dazugehörige Werte für $Dev_{d,i}$ und $Dev_{\alpha,i}$ die für die Berechnung der Domänengröße herangezogen werden.

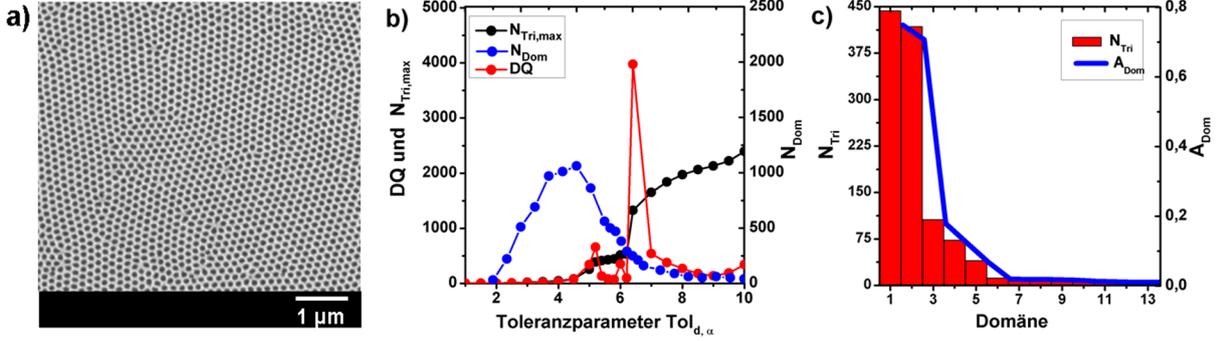


Abbildung 2.7: a) Bildausschnitt von Abbildung 2.1, an dem die Bestimmung des Toleranzparameters und die Berechnung der Domänengröße durchgeführt wurde. b) Die Bestimmung des Toleranzparameters über ein Stabilitätskriterium; c) das Ergebnis für die Berechnungen von N_{Tri} und A_{Dom} mit dem Toleranzparameter von $Tol_{min} = 5,8\%$.

gilt. Danach überprüft der Algorithmus den geometrischen Zusammenhang der verbleibenden Dreiecke durch den Start, Ausbreitung und Abbruch des Domänenwachstums. Die Anzahl und Größe der Domänen wird in Abhängigkeit von Tol_d und Tol_α berechnet. Die Berechnungszeit t ist proportional zur zweiten Ordnung der Größe der Aufgabenstellung, d.h. der Anzahl der Dreiecke (2.13). Das Programm kann auf einem Standard-PC eingesetzt werden.

$$t \cong N_{Tri}^2 \quad (2.13)$$

Um vergleichbare Ergebnisse aus unterschiedlichen Bildern zu erhalten, muss als nächstes ein sinnvoller Toleranzparameter bestimmt und angewandt werden. Dieser sollte sowohl individuell an die jeweilige Abbildung angepasst sein, als auch die Gesamtordnung der hexagonalen Struktur berücksichtigen. In Abbildung 2.7a) ist ein Bildausschnitt von Abbildung 2.1 zu sehen, für den geeignete Toleranzparameter bestimmt werden sollen.

Um einen geeigneten Toleranzparameter für die Abbildung 2.7a) zu finden, wurden die Toleranzparameter Tol_d und Tol_α gleichzeitig in einem Intervall von $[1\%,10\%]$ mit einer Schrittweite von $0,5\%$ variiert. Im Intervall von $[4,5\%,6,5\%]$ wurde die Schrittweite um $0,25\%$ variiert. Abbildung 2.7b) zeigt die Anzahl der identifizierten Domänen N_{Dom} , die Anzahl der Dreiecke in der größten identifizierten Domäne $N_{Tri,max}$ und einen Differenzenquotient DQ in Abhängigkeit von $\Delta Tol_{d,\alpha}$.

$$DQ = \frac{\Delta N_{Tri,max}}{\Delta Tol_{d,\alpha}} \quad (2.14)$$

Für sehr kleine $\Delta Tol_{d,\alpha}$ sind N_{Dom} und $N_{Tri,max}$ sehr klein, da das Kriterium zu streng ist. Nur wenige Dreiecke erfüllen die Anforderungen einer hexagonalen Koordination. Dann steigt N_{Dom} bis zu einem $\Delta Tol_{d,\alpha} = 4\%$ an, da durch die Erhöhung von $\Delta Tol_{d,\alpha}$

immer mehr Dreiecke die Anforderungen einer hexagonalen Koordination erfüllen. Oberhalb dieses Wertes nimmt N_{Dom} wieder ab, da die Domänen anfangen sich zu vereinigen. $N_{Tri,max}$ steigt ab $\Delta Tol_{d,\alpha} = 4,5\%$ merklich und stetig an, wobei sich zwischen $\Delta Tol_{d,\alpha} = 5\% - 6,5\%$ ein Plateau bildet. $N_{Tri,max}$ bleibt nahezu unverändert, obwohl N_{Dom} weiter abnimmt. Dies deutet auf stabile Bedingungen hin. Durch die geringe Änderung von $N_{Tri,max}$ in diesem Bereich ergibt sich für den DQ ein Minimum bei $Tol_{min} = 5,8\%$. Die für diesen Punkt berechneten Werte für N_{Dom} und $N_{Tri,max}$ wurde daraufhin als quasi-stationäre Lösung angenommen. Dieses Verhalten des DQ für Abbildungen von Porenstrukturen von nanoporösem AAO wurde für alle Abbildungen beobachtet und kristallisierte sich als geeignetes Lösungskriterium für eine sinnvolle Berechnung der Domänengröße heraus. Abbildung 2.7c) zeigt das Ergebnis der Domänengrößenberechnung des Beispiels für $Tol_{min} = 5,8\%$ als Histogramm. Gezeigt sind N_{Tri} und die Flächen der ermittelten Domänen A_{Dom} .

Die Domänengröße ergibt sich aus der Anzahl der zusammenhängenden Dreiecke N_{Tri} einer jeden Domäne. Das Histogramm zeigt zwei große Domänen mit mehr als 400 Dreiecken. Als kleinste sinnvolle Domänengröße werden sechs zusammenhängende Dreiecke angenommen. Dadurch ergeben sich für dieses Beispiel 13 verschiedene Domänen.

Um die Domänenstruktur von Porenstrukturen, die durch unterschiedliche Prozessbedingungen hergestellt wurden, zu vergleichen, wird als nächstes die Domänenfläche A_{Dom} eingeführt. Da die Parameter der Porenstruktur wie z.B. D_{Int} von den Prozessbedingungen beeinflusst werden, kann bei zwei verschiedenen Strukturen mit gleichen N_{Tri} , trotzdem verschiedene A_{Dom} auftreten, wenn sich die D_{Int} der verschiedenen Porenstrukturen stark voneinander unterscheiden.

Die Fläche der Domänen A_{Dom} lässt sich berechnen, indem man jedes Dreieck als ein ideales gleichseitiges Dreieck betrachtet. Dadurch erhält man eine Dreiecksfläche A_{Tri} von

$$A_{Tri} = \frac{\sqrt{3}}{4} D_{Int}^2 \quad (2.15)$$

D_{Int} ergibt sich dabei aus dem mittleren Abstand der nächsten Nachbarporen aus Gleichung (2.1) Die Domänenfläche A_{Dom} ist dann

$$A_{Dom} = N_{Tri} \cdot A_{Tri} \quad (2.16)$$

Die Fläche der größten in der Abbildung gefundenen Domäne $A_{Dom,max}$ beträgt $0,79 \mu\text{m}^2$.

In den folgenden Kapiteln werden die Anzahl der Dreiecke in der größten identifizierten Domäne $N_{Tri,max}$ und deren Fläche $A_{Dom,max}$ verwendet um die Änderung der Domänenstruktur in Abhängigkeit der Prozessparameter zu quantifizieren.

Die Berechnungen der Domänengrößen werden natürlich durch das Gesamtbildfeld beeinflusst. Bei REM-Aufnahmen mit hoher Vergrößerung kann dies durch abgeschnittene bzw. unvollständige Domänen geschehen. Bei Bildern mit sehr großen Flächen allerdings (niedrige Vergrößerung), wird es schwierig, während der Bildauswertung Poren und Matrix durch die Schwellenwertsetzung ausreichend gut zu trennen. Bei der durch Rastermikroskop und CCD-System vorgegebenen Auflösung ist es nicht sinnvoll, mit mehr als 15000 Poren zu arbeiten. Die Ergebnisse der Domänengrößenberechnung ist abhängig vom abgebildeten Bereich der untersuchten Porenstruktur. Es kann dabei nicht garantiert werden, dass der Bereich mit der tatsächlich größten Domäne abgebildet und somit analysiert wurde.

2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Realraummethode vorgestellt, mit der es möglich ist, neben Paarverteilungsfunktion und Winkelverteilungsfunktion auch die Domänengrößenverteilungen von hexagonalen Porenstrukturen zu bestimmen. Diese Methode wird in den nächsten Kapiteln angewandt, um die mittleren Porenabstände und mittleren Winkel zwischen den nächsten Porennachbarn sowie die Fläche der größten identifizierten Domäne der AAO-Porenstrukturen in Abhängigkeit der Prozessparameter quantitative zu bestimmen. Im Rahmen dieser Realraummethode kann außerdem die Porosität der Porenstrukturen bestimmt werden.

Kapitel 3

Die direkte harte Anodisation mit verdünnter Schwefelsäure

In diesem Kapitel wird die direkte HA mit H_2SO_4 beschrieben und gezeigt, wie die Parameter der Porenstruktur von den Prozessbedingungen beeinflusst werden.

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Ausgangsmaterial

Zur Herstellung der porösen Oxidschichten wurden 0.25-1 mm dicke, hochreine (99.999 %) gewalzte Al-Folien der Firmen Goodfellow und Advent verwendet. Die Substratoberfläche wurde nacheinander mit Aceton, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OH}$ und destilliertem Wasser in einem Ultraschallbad entfettet. Danach wurden die Proben in eine Lösung aus HF, HNO_3 und HCl ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:10:20:69$) bei 60°C für 30 s gereinigt. Dies dient der Entfernung von metallischen Unreinheiten. Anschließend werden die Aluminiumproben unter Stickstoffatmosphäre 3 h bei $500\text{-}550^\circ\text{C}$ getempert. Das Ausheizen der Substrate ist notwendig, um die Körnung des polykristallinen Aluminiums zu vergrößern und somit die Zahl der Korngrenzen, die ein regelmäßiges Porenwachstum stören können, zu verringern. Um Oberflächenrauigkeiten zu minimieren, wurde die Probenoberfläche zusätzlich in einer elektrochemischen Zelle ca. 4 min mit einem Potential von 20-25 V elektropoliert. Zum Polieren wurde eine Mischung aus 60%iger HClO_4 und $\text{H}_5\text{C}_2\text{OH}$ (75:25) benutzt. Zum Schluss wurde die Probenoberfläche mit destilliertem Wasser noch einmal gründlich gereinigt.[Jes97][Lie98] Anschließend wurde die Anodisation des Al-Substrates in einer elektrochemischen Zelle durchgeführt.

3.1.2 Elektrochemische Zelle

Zur Herstellung der porösen AAO wird das Al-Substrat zwischen einem Teflonbecher und einer Kupferplatte befestigt. Im Boden des Teflonbeckers befindet sich je nach Ausführung ein Loch von 1 - 1,7 cm im Durchmesser, dessen Fläche der zu oxidierenden Substratfläche entspricht. Zwischen der Unterseite des Teflonbeckers und dem Substrat befindet sich ein Dichtring, der ein Auslaufen des Elektrolyten aus dem Becher verhindert. Über den Teflonbecher kommt eine Kappe, in der ein Rührer und die Kathode eingebaut sind. Durch den Rührer, der mit einem Elektromotor betrieben wird, kann der Elektrolyt kontinuierlich gerührt werden. Dies verhindert ein Temperatur- und Konzentrationsgefälle im Elektrolyten. Als Kathode dient ein gespanntes Netz aus feinem Platindraht. Der gesamte Aufbau steht auf einer Kühlplatte, die über einen Kühlwasserkreislauf auf die notwendige Temperatur gekühlt wird. Die gesamte Zelle wird durch einen Styropormantel nach außen thermisch isoliert, sodass innerhalb der elektrochemischen Zelle zwischen Elektrolyt, Aluminiumplatte und Kühlplatte eine maximale Temperaturdifferenz von 2°C besteht. Eine technische Neuentwicklung während dieser Arbeit ist ein Kühltopf. Dieser ermöglicht eine zusätzliche Kühlung der elektrochemischen Zelle durch einen Kühlmantel.

Als Strom- und Spannungsquelle während der Anodisation wurde ein Keithley 2430 verwendet. Dieses besitzt eine Leistung von 100 W bei einer Maximalspannung von 100 V und Maximalstromstärke von 1 A. Für den Spezialfall des Elektropolierens wird eine technisch vereinfachte elektrochemische Zelle ohne Kühlung und thermische Isolierung verwendet.

3.1.3 Präparation der AAO für elektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung der AAO-Porenstruktur wurde das nach der Anodisation verbliebene Aluminiumsubstrat selektiv mit einer Lösung aus 100ml 37 wt% HCl, 3.4 g CuCl₂ und 100 ml H₂O entfernt:



Das AAO wurden danach mit destilliertem Wasser gereinigt und mit Druckluft getrocknet. Anschließend wurden die halbkugelförmigen Porenböden mit einem fokussierten Ionenstrahl (DuoMill 600, Garant) abgetragen. Die dadurch entstandene Verschmutzung der AAO-Oberfläche durch winzige Oxidbruchstücke wurde durch ein siebenminütiges Bad in 10 wt% H₃PO₄ entfernt. Von den geöffneten Porenstrukturen wurden routinemäßig mit dem Rasterelektronenmikroskop JSM 6340 F (REM) digitale Abbildungen aufgenommen.

Für Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop JEM 1010 (TEM) wurden das Oxid mit Epoxidharz zwischen zwei Siliziumstücken befestigt und zu Probenstücke von $\approx 400 \mu\text{m}$ Dicke geschnitten. Diese Probenstücke wurden dann bis zu einer Dicke von $15 \mu\text{m}$ herunter geschliffen und poliert. Zum Schluss wurden mit Argonionen (PIPS, Gatan) eine Fläche von maximal $20 \mu\text{m}^2$ so dünn geätzt, dass die Proben elektronentransparent wurden.

3.1.4 Stromdichte- und Spannungsprofil während direkter HA

Die direkte HA wurde in einer elektrochemische Zelle mit verdünnter H_2SO_4 bei einer Temperatur von 1°C durchgeführt und in Abhängigkeit der Zielspannung U_T , Stromdichte j und der Elektrolytkonzentration c untersucht. Die Zielspannung wurde dabei zwischen $U_T = 30\text{-}80 \text{ V}$, die Stromdichte zwischen $j = 25\text{-}1000 \text{ mAcm}^{-2}$ und die Konzentration zwischen $c = 0,03\text{-}1,8 \text{ mol}^{-1}$ variiert.

Während sich für MA nach wenigen Sekunden ein I-U-Profil für potentiostatische Bedingungen mit niedriger konstanter j ausbildet, zeigt direkte HA ein deutlich anderes Verhalten. Direkte HA startet galvanostatisch, d.h. j ist konstant und ist gegeben durch die Begrenzung der Strom-Spannungsquelle. Während der ersten Sekunden bildet sich ein barriereartiges AAO aus, dabei steigt U auf einen Wert von ca. 25 V ($j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$, $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$). Danach nimmt U leicht ab, denn ein Teil des barriereartigen AAO wird wieder aufgelöst, wodurch sich dessen Widerstand verringert. Ist der Bereich der Spannungsabnahme durchlaufen, kommt es zu Bildung und Wachstum von Poren.[Bai74][Tho97] U steigt wieder an, bis die Zielspannung U_T erreicht ist, dabei lässt sich im Allgemeinen zwischen $U = 27 - 32\text{V}$ eine auffällige Schulter im U-Profil beobachten. Die Dauer des galvanostatischen Modus hängt von der Begrenzung von j ab. Je höher j unter galvanostatischen Bedingungen, desto kürzer der galvanostatische Modus, da der Anstieg von U größer wird.

Wenn U_T erreicht wird ($U = U_T$), wechselt der Prozess in einen potentiostatischen Modus. U_T ist dabei konstant und definiert durch die Begrenzung der Strom-Spannungsquelle; j nimmt exponentiell mit der Zeit ab. Ein I-U-Profil für ein direkte HA mit $1,8 \text{ mol}^{-1}$ H_2SO_4 bei $U_T = 40 \text{ V}$ und $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ im Vergleich zu 25 V MA ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Das Viereck in Abbildung 3.1 markiert die Schulter im U-Profil, die allgemein in einem Bereich von $U = 27\text{-}32 \text{ V}$ auftritt.

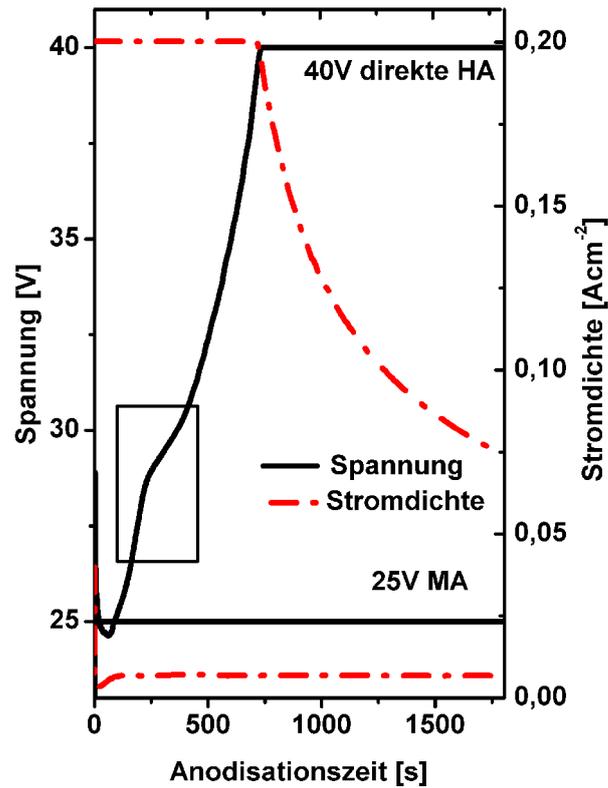


Abbildung 3.1: Das Strom- und Spannungsprofil einer direkten HA mit $1,8 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ für $U_T = 40 \text{ V}$ und $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ im Vergleich zur MA mit $0,3 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ für 25 V .

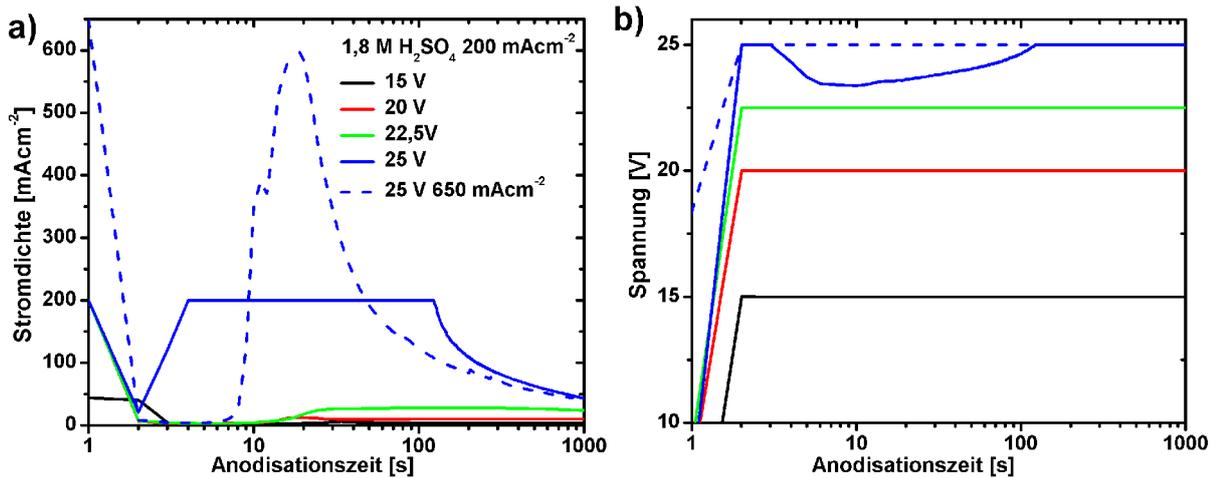


Abbildung 3.2: a) Stromdichteprofil für verschiedene U_T und b) Spannungsprofil für verschiedene U_T bei $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ und $U_T = 15\text{-}25 \text{ V}$ für $1,8 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

In Abbildung 3.2 sind I-U-Profile direkter HA von Al zu sehen, die mit $1,8 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei einer Begrenzung von j auf 200 mAcm^{-2} durchgeführt wurde. Es ist zu erkennen, dass bis zu $U_T = 22,5 \text{ V}$ die Anodisation ein Verhalten wie MA aufweist. Der Prozess läuft potentiostatisch ab, j durchläuft ein Minimum, steigt auf ein Plateau und ist konstant auf niedrigem Niveau.

Wird U_T auf 25 V erhöht, verläuft der Prozess anfangs wie bei MA, doch dann steigt j stark an, so dass ein potentiostatischer Prozess nicht aufrechterhalten werden kann. Die Begrenzung von j wird erreicht und der Prozess wechselt zu galvanostatischen Bedingungen. Oxid wird wieder abgebaut und U durchläuft ein Minimum, steigt danach wieder auf U_T an, wechselt zu potentiostatischen Bedingungen, unter denen j exponentiell mit der Zeit abnimmt. Um die Anodisation mit $U_T = 25 \text{ V}$ vollständig unter potentiostatischen Bedingungen durchzuführen, muss die Begrenzung von j auf über 600 mAcm^{-2} erhöht werden. Auch hier zeigt sich ein anderes j -Profil als für MA. Man sieht, dass j stark ansteigt, ein hohes Maximum ($j = 600 \text{ mAcm}^{-2}$) durchläuft und dann exponentiell abnimmt.

Reduziert man c auf $0,3 \text{ mol l}^{-1}$, können höhere U_T unter potentiostatischen Bedingungen erreicht werden. So kann mit einer Begrenzung von $j = 500 \text{ mAcm}^{-2}$ ein $U_T = 30 \text{ V}$ und mit $j = 1270 \text{ mAcm}^{-2}$ ein $U_T = 40 \text{ V}$ erreicht werden. Auch hier durchläuft j ein hohes Maximum und fällt dann exponentiell ab. Wird c weiter auf $0,03 \text{ mol l}^{-1}$ reduziert, können potentiostatische Bedingungen unter noch höheren U_T durchgeführt werden. Allerdings ist das Oxid hier sehr dunkel, inhomogen und rau.

Die exponentielle Abnahme von j für hohe U_T und j lässt sich folgendermaßen erklären. Die Wachstumsrate ist hier wesentlich höher als unter Bedingungen der MA. Auf Grund des schnellen Oxidwachstums können die Ionen nicht schnell genug vom Elektrolyten durch die Poren zur Porenbasis wandern. Der Stromfluss wird gehemmt, was wiederum die Ionenwanderung bremst. Der Vorgang wird somit verstärkt und dies führt zu einem exponentiellen Abfall von j . Wie in Kapitel 3.2 beschrieben wird, erfolgt bei direkter HA das Oxidwachstum nicht linear, sondern asymptotisch.

3.2 Porenwachstum

Auf Grund der starken Abweichungen des I-U-Profiles der direkten HA vom I-U-Profil der MA war das erste Ziel, Porenwachstum und -entwicklung während des direkten HA-Prozesses zu untersuchen.

In Abbildung 3.3 sind die geöffneten Rückseiten der AAO direkter HA für verschiedene Stadien zu sehen. Die direkte HA, bei einer Elektrolytkonzentration $c = 1,8 \text{ mol l}^{-1}$, wurde

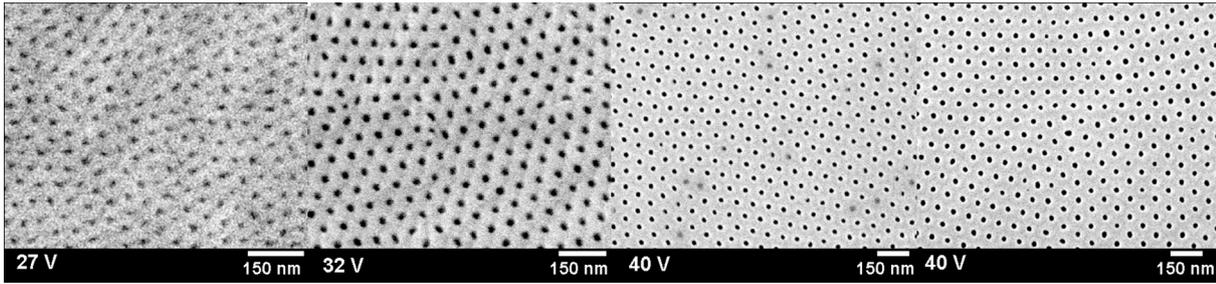


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen von geöffneten Rückseiten der AAO-Porenstruktur für verschiedene Anodisationsstadien: 27 V und 32 V unter galvanostatischen Bedingungen, 40 V am Übergangspunkt von galvanostatischen Bedingungen zu potentiostatischen Bedingungen sowie 40 V unter potentiostatischen Bedingungen ($U_T = 40 \text{ V}$, $j = 120 \text{ mAcm}^{-2}$, $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$).

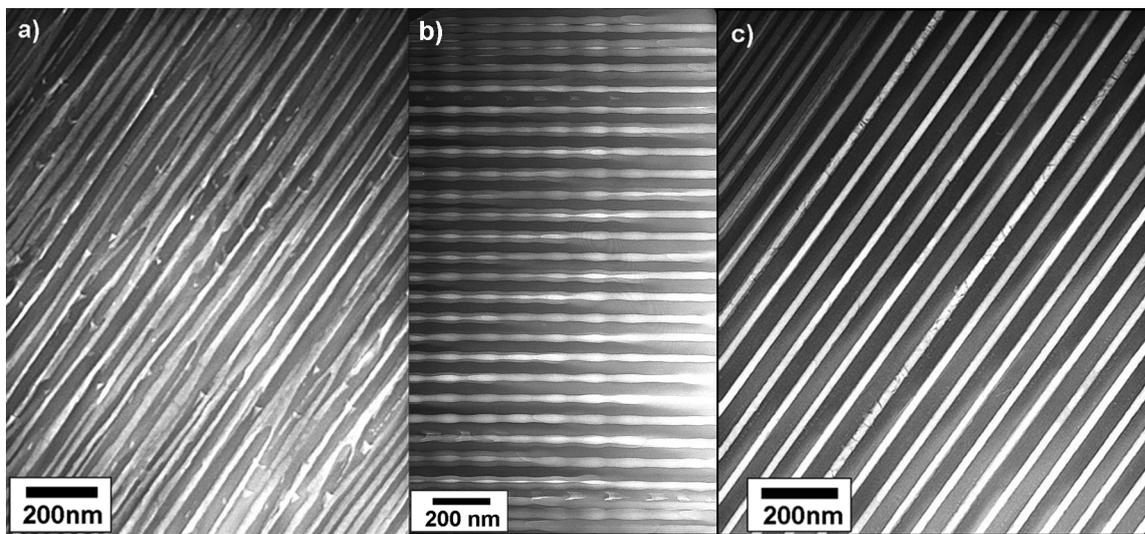


Abbildung 3.4: TEM-Querschnitt von AAO-Porenstruktur die a) unter galvanostatischen Bedingungen bei $U \leq 27 \text{ V}$ b) unter galvanostatischen Bedingungen bei $27 \text{ V} \leq U \leq 32 \text{ V}$ und c) unter galvanostatischen Bedingungen bei $32 \text{ V} \leq U \leq U_T$ hergestellt wurde ($U_T = 40 \text{ V}$, $j = 120 \text{ mAcm}^{-2}$, $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$).

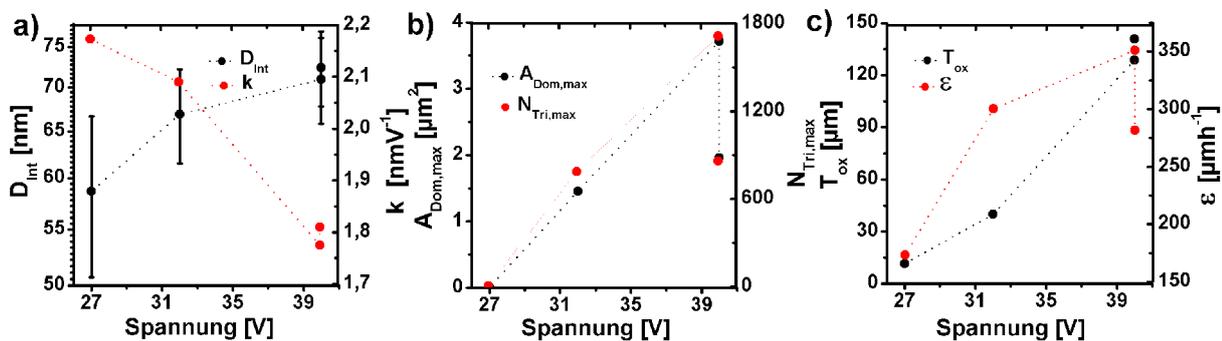


Abbildung 3.5: Strukturparameter in Abhängigkeit der Anodisationsstadien ($j = 120 \text{ mAcm}^{-2}$, $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$): a) zeigt D_{Int} und dazugehörige k , b) zeigt die $A_{Dom,max}$ bzw. $N_{Tri,max}$ der größten abgebildeten Domäne und c) zeigt T_{Ox} und ϵ .

Stadium	Σ Poren	D_{Int} [nm]	σ [nm]	α [°]	σ [°]	k [nmV ⁻¹]	$A_{Dom,max}$ [μm^2]	T_{Ox} [μm]	ϵ [μmh^{-1}]	p [%]
27 V	1191	59,0	8,0	60,5	12,0	2,17	0,009	11	173,22	15,28
32 V	3233	67,0	5,5	60,4	5,8	2,09	1,45	40	300,27	11,97
40 V _{galv}	11072	71,0	5,0	60,1	5,9	1,78	3,72	129	351,04	9,33
40 V _{pot}	9776	72,5	4,5	60,2	5,5	1,81	1,96	140	281,66	11,06

Tabelle 3.1: Parameter der AAO-Porenstruktur in Abhängigkeit der Anodisationsstadien ($U_T = 40$ V, $j = 120$ mAcm⁻², $c = 1,8$ mol⁻¹).

unterbrochen, als die Spannung U 27 V bzw. 32 V unter galvanostatischen Bedingungen erreichte, am Übergangspunkt von galvanostatischen Bedingungen zu potentiostatischen Bedingungen ($U = U_T = 40$ V) und nach 10 min unter potentiostatischen Bedingungen. Während des galvanostatischen Modus war j auf 120 mAcm⁻² und während des potentiostatischen Modus U_T auf 40 V begrenzt. Es ist zu erkennen, dass die Porenstruktur unter galvanostatischen Bedingungen bei 27 V noch ungeordnet ist, aber bereits bei 32 V einen guten Ordnungsgrad aufweist, der im weiteren Verlauf zunimmt und auch unter potentiostatischen Bedingungen erhalten bleibt.

In Abbildung 3.4 sind TEM-Querschnittsaufnahmen der drei Porenmorphologien zu sehen, präpariert wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, die sich während der direkten HA ausbilden. AAO, das bis $U = 27$ V unter galvanostatischen Bedingungen hergestellt wurde, zeigt verzweigte Porenkanäle mit unterschiedlichen Porendurchmessern. Wurde HA bei $U = 32$ V gestoppt, also in dem Falle direkt nach dem Durchschreiten der Schulter im Spannungsprofil, schließt sich nach den verzweigten Porenkanälen ein Bereich an, in dem die Poren parallel zueinander verlaufen. Allerdings zeigen die Poren eine deutliche Oszillation des Porendurchmessers. Die Oszillation ist zwischen den einzelnen Poren in Phase und besitzt eine Wellenlänge von ca. 150 nm. AAO, das nach dem Durchlaufen der Schulter im U-Profil ($U > 32$ V) gebildet wurde, zeigt dagegen perfekt gerade, parallele und unverzweigte Porenkanäle. Auf das Phänomen der Durchmesseroszillation wird in Kapitel 6 noch genauer eingegangen.

Um die Ordnung der Porenstrukturen quantitativ bewerten zu können, wurden die Paarverteilungsfunktionen und Domänengrößen, wie in Kapitel 2 beschrieben, aus REM-Abbildungen bestimmt. Abbildung 3.5a) zeigt den mittleren Porenabstand D_{Int} , die Standardabweichung σ aus den berechneten Abstandverteilungen und die Proportionalitätskonstante k , Abbildung 3.5b) zeigt die Fläche der größten identifizierten Domäne $A_{Dom,max}$ und die Anzahl der Dreiecke in der größten identifizierten Domäne $N_{Tri,max}$ und Abbildung 3.5c) zeigt die Oxiddicke T_{Ox} und die Wachstumsrate ϵ für die vier Wachstumsstadien. In der Tabelle 7.2 sind die ermittelten Werte für aller Anodisationsstadien einzeln aufgeführt.

Für 27 V (galvanostatischer Modus) ergibt sich D_{Int} von 59 nm mit einer relativ hohen

Standardabweichung $\sigma = 8$ nm und für 32 V (galvanostatischer Modus) ist $D_{Int} = 67$ nm mit $\sigma = 5,5$ nm. Am Übergangspunkt zwischen galvanostatischen und potentiostatischen Modus ($U = U_T = 40$ V) ist $D_{Int} = 71$ nm ($\sigma = 5$ nm) und nach 10 min unter potentiostatischen Bedingungen vergrößert sich D_{Int} weiter auf 72,5 nm ($\sigma = 4,5$ nm).

Es zeigt sich also auch quantitativ, dass sich bereits unter galvanostatischen Bedingungen eine Porenstruktur mit relativ hohem Ordnungsgrad ausbildet, der sich im weiteren Verlauf der Anodisation verbessert. Wie erwartet nimmt D_{Int} mit U im galvanostatischen Modus zu. Und auch unter potentiostatischen Bedingungen nimmt D_{Int} zu, obwohl U_T konstant ist, allerdings nimmt j exponentiell ab. Für 27 V ist $k = 2,17$ nmV⁻¹ und nimmt unter galvanostatischen Bedingungen mit Zunahme von U auf 2,09 nmV⁻¹ ($U = 32$ V) bzw. 1,78 nmV⁻¹ ($U_T = 40$ V) ab. Unter potentiostatischen Bedingungen nimmt k wieder leicht auf 1,81 nmV⁻¹ zu. Es zeigt sich, dass k für HA deutlich niedriger ist als für MA, bei der $k \approx 2,5$ nmV⁻¹ ist.

Die Domänengrößeberechnungen zeigen ähnliche Ergebnisse bezüglich der Porenordnung wie die Paarverteilungen. Für die Porenstrukturen bei 27 V (galvanostatische Bedingungen) ergibt sich für die größte Domäne eine Fläche $A_{Dom,max}$ von nur 0,009 μm^2 . Für 32 V (galvanostatische Bedingungen) und 40 V (Übergangspunkt) steigt $A_{Dom,max}$ auf 1,45 μm^2 bzw. 3,72 μm^2 . Unter potentiostatischen Bedingungen nimmt $A_{Dom,max}$ allerdings wieder ab und erreicht einen Wert von 1,96 μm^2 .

Auch die Wachstumsrate des HA-AAO unterscheidet sich deutlich von dem des MA-AAO, dessen Wachstumsrate linear mit rund 5 μmh^{-1} ist. Unter direkter HA erreicht der Oxidfilm bei $U = 27$ V eine Oxiddicke $T_{Ox} = 11$ μm , dies entspricht einer Wachstumsrate $\epsilon = 173,22$ μmh^{-1} , ϵ berechnet sich dabei aus

$$\epsilon = 3600 \frac{s}{h} \cdot \frac{T_{Ox}}{\tau} \quad (3.2)$$

mit τ als Anodisationszeit in Sekunden. Am Übergangspunkt $U = U_T = 40$ V beträgt $T_{Ox} = 129$ μm mit einem $\epsilon = 351,04$ μmh^{-1} . Nach 10 min unter galvanostatischen Bedingungen wird ein T_{Ox} von 140 μm erreicht, dabei sinkt ϵ auf 281,66 μmh^{-1} .

Die Porosität p der Porenstruktur ist bei $U = 27$ V mit 15,28 % relativ hoch, wird aber mit Zunahme der Ordnung kleiner und liegt mit Werten von 9,22 % ($U = U_T = 40$ V) bis 11,97 % ($U = 32$ V) im Bereich des Wertes für MA-AAO. Allerdings kann nicht genau gesagt werden, inwieweit die Porosität der Porenstruktur durch das kurze reinigende Bad in 10wt% H_3PO_4 nach dem Ionenstrahlabtrag vergrößert wurde. Dies gilt auch für nachfolgend gezeigte Porenstrukturen. Die Abhängigkeit der Porenordnung von U_T , j und c wird in den folgenden Abschnitten noch genauer diskutiert.

3.3 Einfluss der Herstellungsparameter

3.3.1 Spannung

Um den Einfluss der Zielspannung U_T auf die Bildung von porösem AAO zu untersuchen, wurde direkte HA für $U_T = 30\text{--}80\text{ V}$ bei $j = 200\text{ mAcm}^{-2}$ mit $c = 1,8\text{ mol}^{-1}$ durchgeführt. Die direkte HA wurde jeweils am Übergangspunkt von galvanostatischen Bedingungen zu potentiostatischen Bedingungen unterbrochen. Die Porenstrukturen sind exemplarisch für $U_T = 30\text{ V}$, 40 V , 65 V und 80 V in Abbildung 3.6 gezeigt.

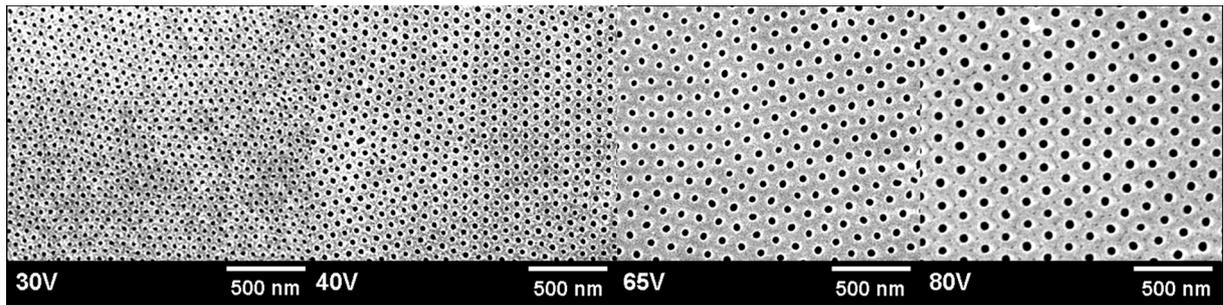


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen von geöffneten Rückseiten der AAO-Porenstruktur für verschiedene Zielspannungen ($j = 200\text{ mAcm}^{-2}$, $c = 1,8\text{ mol}^{-1}$).

Das entstandene AAO ist transparent von grünlich-brauner Farbe, deren Intensität mit U_T zunimmt. Qualitativ kann die Aussage getroffen werden, dass D_{Int} von $U_T = 30\text{ V}$ nach $U_T = 80\text{ V}$ zunimmt. Abbildung 3.7a) zeigt D_{Int} , σ und k , Abbildung 3.7b) $A_{Dom,max}$ bzw. $N_{Tri,max}$ der größten abgebildeten Domäne und Abbildung 3.7c) zeigt T_{Ox} , die Anodisationszeit τ_T (die Zeit bis $U = U_T$ erreicht wird) und ϵ in Abhängigkeit von U_T . In der Tabelle 3.2 sind die ermittelten Werte aller U_T einzeln aufgeführt.

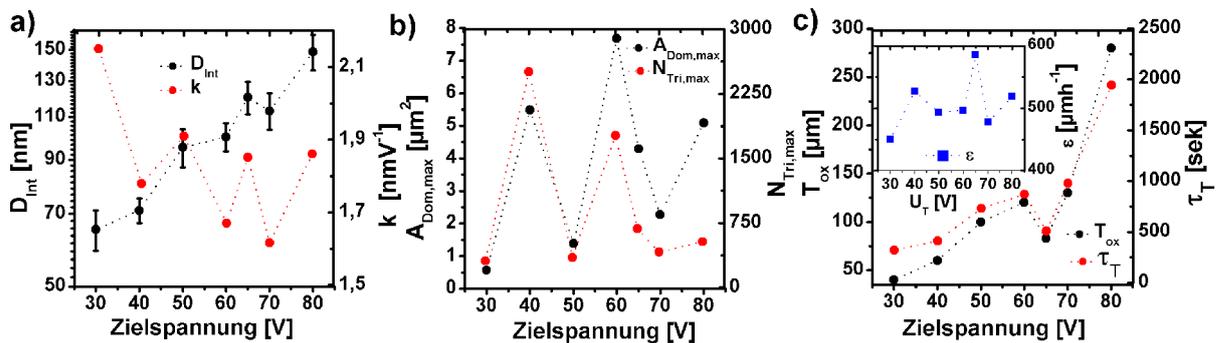


Abbildung 3.7: Strukturparameter in Abhängigkeit der Zielspannung ($j = 200\text{ mAcm}^{-2}$, $c = 1,8\text{ mol}^{-1}$): a) zeigt D_{Int} und dazugehörige k , b) zeigt die $A_{Dom,max}$ bzw. $N_{Tri,max}$ der größten abgebildeten Domäne und c) zeigt T_{Ox} , τ_T und ϵ .

U_T [V]	Σ Poren	D_{Int} [nm]	σ [nm]	α [°]	σ [°]	k [nmV ⁻¹]	$A_{Dom,max}$ [μm^2]	T_{Ox} [μm]	τ_T s	ϵ [μmh^{-1}]	p [%]
30	1859	65,0	6,0	59,8	7,0	2,15	0,57	40	320	450,00	11,48
40	9574	71,0	4,0	60,3	5,5	1,78	5,49	60	410	526,83	13,56
50	6066	95,5	8,5	60,7	5,6	1,91	1,38	100	730	493,15	13,88
60	5418	100,0	6,5	60,5	5,4	1,67	7,68	120	870	496,55	11,37
65	8556	120,5	9,0	60,8	6,2	1,85	4,29	83	510	585,88	10,21
70	9710	113,0	9,5	60,4	6,8	1,62	2,28	130	980	477,55	10,61
80	5664	149,0	12,0	60,7	6,9	1,86	5,09	280	1943	518,79	10,53

Tabelle 3.2: Parameter der AAO-Porenstruktur in Abhängigkeit der Spannung ($j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$, $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$).

Es zeigt sich, dass D_{Int} direkt proportional zu U_T ist. D_{Int} steigt dabei von 65 nm für $U_T = 30 \text{ V}$ ($\sigma = 6 \text{ nm}$) auf 149 nm ($\sigma = 12 \text{ nm}$) für $U_T = 80 \text{ V}$. Die Proportionalitätskonstante k ist $2,15 \text{ nmV}^{-1}$ für $U_T = 30 \text{ V}$, liegt aber für $U_T = 40\text{-}80 \text{ V}$ zwischen $1,62$ und $1,91 \text{ nmV}^{-1}$ und nimmt mit steigendem U_T tendenziell ab. So ist k deutlich niedriger als $k \approx 2,5 \text{ nmV}^{-1}$ für MA.

Bezüglich der Fläche der größten identifizierten Domänen $A_{Dom,max}$ und der Anzahl ihrer Dreiecke $N_{Tri,max}$ ist keine Abhängigkeit von der Spannung U_T zu erkennen. Für U_T von 40 V, 60V und 80 V ergeben sich relativ große $A_{Dom,max}$ von $6,24 \mu\text{m}^2$, $7,81 \mu\text{m}^2$ bzw. $5,03 \mu\text{m}^2$. Für U_T von 30 V, 50 V, 65V und 70 V ist $A_{Dom,max}$ $0,57 \mu\text{m}^2$, $1,38 \mu\text{m}^2$, $4,32 \mu\text{m}^2$ bzw. $2,24 \mu\text{m}^2$.

Für T_{Ox} und τ_T ergibt sich eine direkte Abhängigkeit von U_T . So steigt T_{Ox} von $40 \mu\text{m}$ für $U_T = 30 \text{ V}$ auf $280 \mu\text{m}$ für $U_T = 80 \text{ V}$. Die Zeit τ_T , die benötigt wird, um den Übergangspunkt $U = U_T$ zu erreichen, steigt von $5 \text{ min } 18 \text{ s}$ ($U_T = 30 \text{ V}$) auf $32 \text{ min } 23 \text{ s}$ ($U_T = 80 \text{ V}$). Da T_{Ox} und τ_T mit U_T ansteigen, ergeben sich relativ ähnliche Werte für ϵ ; ϵ ist im Durchschnitt $509 \mu\text{mh}^{-1}$.

Die Porosität der AAO-Porenstrukturen liegt zwischen $10,21 \%$ ($U_T = 65 \text{ V}$) und $13,88 \%$ ($U_T = 40 \text{ V}$) und liegt damit leicht über $p \approx 10 \%$ für MA-AAO. Dass p für direkte HA-AAO mit H_2SO_4 größer ist als für MA-AAO, wurde auch von Chu *et al.* beschrieben.[Chu05]

3.3.2 Stromdichte

Um den Einfluss der Stromdichte j auf die Porenstruktur zu untersuchen, wurde direkte HA mit $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$ für $U_T = 40 \text{ V}$ bei Begrenzungen von j zwischen 25 mAcm^{-2} und 1000 mAcm^{-2} unter galvanostatischen Bedingungen durchgeführt. Die direkte HA wurde jeweils am Übergangspunkt von galvanostatischen Bedingungen zu potentiostatischen Bedingungen unterbrochen. Die Porenstruktur ist exemplarisch für $j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$, 50 mAcm^{-2} , 100 mAcm^{-2} und 1000 mAcm^{-2} in Abbildung 3.8 gezeigt.

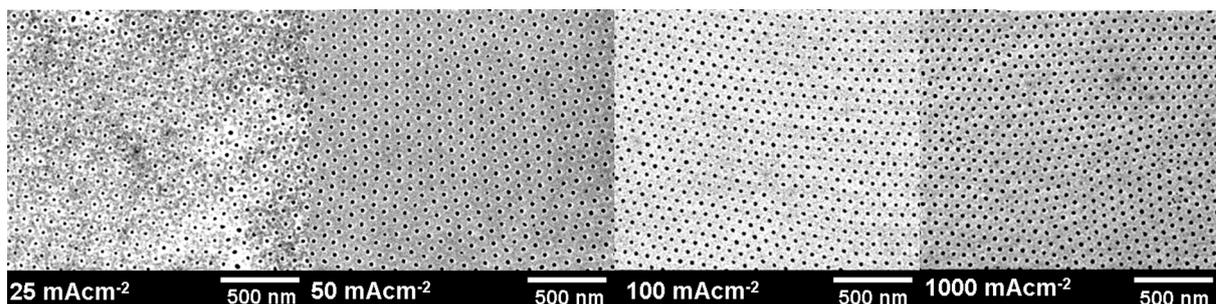


Abbildung 3.8: REM-Aufnahmen von geöffneten Rückseiten der AAO-Porenstruktur für verschiedene Stromdichten ($U_T = 40 \text{ V}$, $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$).

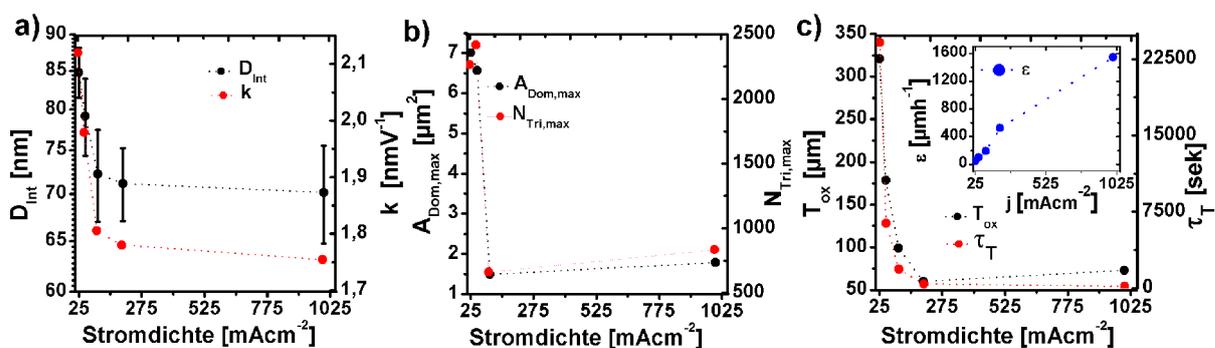


Abbildung 3.9: Strukturparameter in Abhängigkeit der Stromdichten ($U_T = 40 \text{ V}$, $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$): a) zeigt D_{Int} und dazugehörige k , b) zeigt die $A_{Dom,max}$ bzw. $N_{Tri,max}$ der größten abgebildeten Domäne und c) zeigt T_{Ox} , τ_T und ϵ .

j [mAcm ⁻²]	Σ Poren	D_{Int} [nm]	σ [nm]	α [°]	σ [°]	k [nmV ⁻¹]	$A_{Dom,max}$ [μm ²]	T_{Ox} [μm]	τ_T s	ϵ [μmh ⁻¹]	p [%]
25	1935	84,5	5,5	60,2	4,9	2,12	7,01	320	24144	47,87	5,78
50	2205	79,0	4,5	60,4	4,7	1,98	6,57	178	6359	101,10	7,59
100	2663	72,0	5,0	60,2	5,9	1,81	1,49	99	1857	192,44	8,40
200	9574	71,0	4,0	59,8	6,2	1,77	6,49	60	410	526,00	13,56
1000	2876	70,0	5,5	59,8	6,1	1,75	1,79	73	170	1544,50	12,69

Tabelle 3.3: Parameter der AAO-Porenstruktur in Abhängigkeit der Stromdichte ($U_T = 40 \text{ V}$, $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$).

Die entstandene AAO sind transparent und die Farbe wechselt von dunkelbraun ($j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$) über grünbraun bis hin zu farblosem AAO ($j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$). Auf den ersten Blick lassen sich qualitativ keine Unterschiede hinsichtlich der Porenordnung erkennen.

Abbildung 3.9a) zeigt D_{Int} , σ und k , Abbildung 3.9b) $A_{Dom,max}$ und $N_{Tri,max}$ der größten abgebildeten Domäne und Abbildung 3.9c) zeigt T_{Ox} , τ_T und ϵ in Abhängigkeit von j . In der Tabelle 3.3 sind die ermittelten Werte für alle Begrenzungen von j unter galvanostatischen Bedingungen aufgeführt.

Es zeigt sich, dass D_{Int} umgekehrt proportional zu j ist. D_{Int} steigt dabei deutlich von 70 nm ($\sigma = 5,5 \text{ nm}$) für $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$ auf 84,5 nm ($\sigma = 5,5 \text{ nm}$) für $j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$. Deutlich wird hier, dass Verhältnis von σ zu D_{int} mit steigendem j zunimmt, es erhöht sich von 6,49 % ($j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$) auf 7,71 % ($j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$). Die Ordnung nimmt also mit Erhöhung von j leicht ab. Die Proportionalitätskonstante k steigt von $1,76 \text{ nmV}^{-1}$ ($j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$) auf $2,11 \text{ nmV}^{-1}$ ($j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$) und liegt wieder deutlich unter $k \approx 2,5 \text{ nmV}^{-1}$ für MA.

Die Ergebnisse der Berechnung der größten identifizierten Domäne ergibt ebenfalls ein umgekehrt proportionales Verhalten in Abhängigkeit von j . Für $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$ ist $A_{Dom,max} = 1,79 \mu\text{m}^2$ und steigt auf $A_{Dom,max} = 7,01 \mu\text{m}^2$ für $j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$.

Die Dauer des galvanostatischen Modus ist umgekehrt proportional zu j , denn je größer j desto größer der Anstieg von U und desto schneller wird U_T erreicht. τ_T steigt von 2 min 50 s ($j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$) auf 6 h 43min ($j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$). Auch T_{Ox} wird von j bestimmt. Für $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$ ist T_{Ox} 73 μm , je niedriger j desto dicker wird das Oxid und erreicht für $j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$ einen Wert von 321 μm . Daraus ergeben sich Werte für ϵ von $1544,49 \mu\text{mh}^{-1}$ ($j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$) bzw. $47,87 \mu\text{mh}^{-1}$ ($j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$). Die Wachstumsrate ϵ ist proportional zu j .

Betrachtet man die Porosität, fällt auf, dass diese mit zunehmenden j größer wird. So ist $p = 5,78 \%$ für $j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$ und steigt auf $p = 12,69 \%$ für $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass ein erhöhtes \vec{E} zu einer vermehrten feldinduzierten Oxidauflösung führt und so Poren mit verhältnismäßig großen Porendurchmessern entstehen.

3.3.3 Barriereoxid

Um die niedrigen Werte von k für HA-AAO und deren Abhängigkeit von j zu erklären, wurde die Dicke des Barriereoxides am Porenboden untersucht. AAO, das durch direkte HA hergestellt wurde, zeigt ein bevorzugtes Bruchverhalten entlang der Porenwände und nicht wie für MA-AAO durch das Porencentrum (siehe Kapitel 4). Dadurch konnte

eine Bestimmung der Dicke des Barriereoxides an den Porenböden mit Hilfe des REM nicht durchgeführt werden. Auch TEM-Untersuchungen erwiesen sich als ungeeignet, da nicht sichergestellt werden konnte, ob die Präparationsschnitte entlang der Porenachsen erfolgten.

Aus diesem Grund wurde die Barriereoxiddicke indirekt durch die so genannte Reanodisationsmethode bestimmt.[Vru04] Dabei wird AAO nach dem eigentlichen Anodisationsprozess mit einer Lösung aus $0,5 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ und $0,05 \text{ mol}^{-1} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bei Raumtemperatur und $j = 0,08 \text{ mAcm}^{-2}$ erneut anodisiert. Während der Reanodisation wandern Al^{3+} und O^{2-} Ionen durch die Barrierschicht des HA-AAO. Dies führt zur Bildung neuen Oxides an den Porenböden und an der Metall/Oxidgrenzfläche. Im U-Profil zeigt sich dieser Prozess folgendermaßen: im Anfangsstadium der Reanodisation tritt ein Spannungssprung auf Grund des Widerstandes des Barriereoxides auf. Danach steigt die Spannung während der Reanodisation mit der Zeit an, neues Oxid wird gebildet. Der Spannungssprung, hervorgerufen durch den Widerstand des Barriereoxides, steht direkt im Verhältnis zur Dicke des Barriereoxides das während der HA gebildet wurde.

Um die Dicke des Barriereoxides für direkte HA zu bestimmen, wurde die Reanodisation für AAO durchgeführt, die unter direkter HA für $U_T = 40\text{V}$ bzw. $U_T = 65 \text{ V}$ mit Begrenzungen von j auf $j = 500 \text{ mAcm}^{-2}$, $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ und $j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$ hergestellt wurden. Die Anodisation wurde jeweils am Übergangspunkt $U = U_T$ unterbrochen. Aus der Spannung U_B , die nach dem Sprung erreicht wurden, lässt sich über die Beziehung

$$\omega_{HA} = \omega_{MA} \cdot \frac{U_B}{U_T} \quad (3.3)$$

die Änderung der Dicke des Barriereoxides mit der Spannung ω_{HA} des HA-AAO bestimmen. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an MA-AAO ergaben eine mittlere Dicke des Barriereoxides von 35 nm . Das ergibt ein $\omega_{MA} = 1,4 \text{ nmV}^{-1}$.

In Abbildung 3.10 ist ω_{HA} in Abhängigkeit von j für $U_T = 40 \text{ V}$ und $U_T = 65 \text{ V}$ dargestellt. Es zeigt sich für direkte HA, dass ω_{HA} deutlich kleiner ist als ω_{MA} . Aus den gewonnen Ergebnissen können zwei weitere Aussagen getroffen werden. Erstens: ω_{HA} für $U_T = 65 \text{ V}$ ist mit einem durchschnittlichen Wert von $0,573 \text{ nmV}^{-1}$ deutlich niedriger als ω_{HA} für $U_T = 40 \text{ V}$ (durchschnittlich $0,917 \text{ nmV}^{-1}$). Zweitens: ω_{HA} ist umgekehrt proportional zu j . So nimmt ω_{HA} für $U_T = 40 \text{ V}$ von $0,961 \text{ nmV}^{-1}$ ($j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$) auf $0,869 \text{ nmV}^{-1}$ ($j = 500 \text{ mAcm}^{-2}$) und für $U_T = 65 \text{ V}$ von $0,582 \text{ nmV}^{-1}$ ($j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$) auf $0,566 \text{ nmV}^{-1}$ ($j = 500 \text{ mAcm}^{-2}$) ab. Dieses Verhalten wurde auch von Bailey *et al.* für weiche Anodisation beschrieben.[Bai74]

Die Stromdichte, die auf das Barriere wirkt, ist definiert über

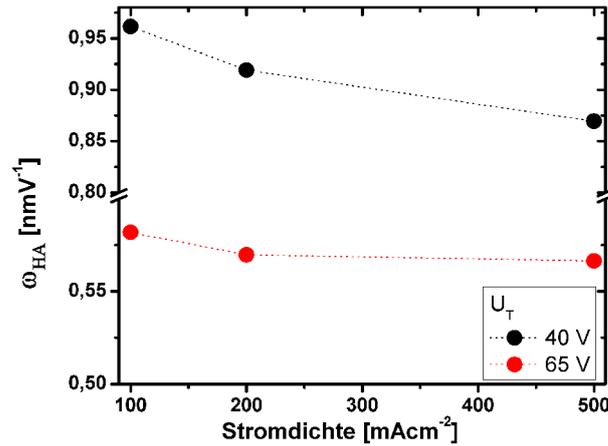


Abbildung 3.10: Die Änderung der Dicke des Barriereoxides an den Porenböden für direkte HA bei $U_T = 40$ V bzw. $U_T = 65$ V in Abhängigkeit von der Stromdichte.

$$\vec{j} = A \cdot \exp(B \cdot \vec{E}) \quad (3.4)$$

Hierbei sind A und B temperaturabhängige Stoffkonstanten und \vec{E} die elektische Feldstärke an den Porenböden. [Gue34][Hoa63] \vec{E} kann beschrieben werden über

$$\vec{E} = \frac{\Delta U}{d_B} \quad (3.5)$$

mit ΔU als den Spannungsabfall über dem Barriereoxid und d_B die Dicke des Barriereoxides. Das bedeutet, dass bei einem festen U mit Erhöhung von j auch \vec{E} an den Porenböden zunimmt. Dies führt wiederum zu einer Abnahme von d_B . Die ermittelten durchschnittlichen ω_{HA} ergeben für $U_T = 40$ V und $U_T = 65$ V ein d_B von 37 nm.

Je stärker die bei der Anodisation verwendeten Säure, desto höher ist der Anteil der anionische Verunreinigungen im Oxid. So zeigten Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS) bei MA-AAO ($c = 0,3$ mol⁻¹) 4,34 Massen-% und bei direkter HA-AAO ($c = 1,8$ mol⁻¹) 6,34 Massen-% Schwefelverunreinigungen im Oxid. Das ist eine Zunahme von 46%.

Für die F-AAS wurde das nach der direkten HA verbliebene Al-Substrat selektiv vom AAO abgelöst. Das AAO wurde aufgelöst und anschließend als ein Aerosol in eine Flamme (Luft-Acetylen) eingesprüht. In der Flamme schmelzen, verdampfen und dissoziieren die festen Probenbestandteile schließlich. In die Flamme wird eine für den Schwefel resonantes Licht aus einer elementspezifischen Lichtquelle (Hohlkathodenlampe) eingestrahlt. Der Schwefel absorbiert diese Strahlung, dabei ist die Lichtabsorption proportional zur Konzentration des Schwefels. Die F-AAS wurde an einem AAS 4 von Carl Zeiss Jena durchgeführt.

TEM-EDXS-Untersuchungen offenbarten bei direkter HA-AAO sogar 88% mehr Schwefelverunreinigungen im Vergleich zu MA-AAO.[Lee08] Die Verunreinigungen verursachen sowohl fundamentale Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften des Oxides als auch eine bessere Löslichkeit im Elektrolyten.[Loh93] So muss ein $\omega_{HA} \prec \omega_{MA}$ nicht zwangsläufig bedeuten, das für HA-AAO ein dünneres Barriereoxid im Vergleich zu MA-AAO ausgebildet wurde. Durch den höheren Anteil an anionischen Verunreinigungen kann es auch durchlässiger für die Ionendrift unter einem \vec{E} sein. Dadurch ist der Widerstand des Oxides geringer und bei der Reanodisation werden niedrigere U_B erreicht. Trotzdem kann während direkter HA, durch einerseits ein höheres \vec{E} und somit verstärkte feldinduzierte Auflösung des Oxides, andererseits durch ein verunreinigteres und somit besser lösliches Oxid, ein erheblich dünneres Barriereoxid ausgebildet werden, als durch MA. Durch die verstärkte Fokussierung von \vec{E} an den Porenböden wird eine Verringerung von D_{Int} bzw. k ermöglicht. Diese sind immer weniger abhängig von U , werden dafür aber zunehmend von j bestimmt.

3.3.4 Konzentration

Um die Abhängigkeit der Porenstruktur von der Konzentration der H_2SO_4 c zu untersuchen, wurde die direkte HA für c mit $0,18 \text{ mol}^{-1}$, $0,45 \text{ mol}^{-1}$, $0,9 \text{ mol}^{-1}$, und $1,8 \text{ mol}^{-1}$ durchgeführt. Anodisiert wurde bis zum Übergangspunkt $U = U_T = 40 \text{ V}$ bei einer Begrenzung von $j = 100 \text{ mAcm}^{-1}$.

Abbildung 3.11 zeigt die Porenstrukturen für die jeweiligen Werte von c . Während die Porenstruktur für $c = 0,18 \text{ mol}^{-1}$ einen niedrigen Ordnungsgrad aufweist, zeigt sich für $c = 0,45 - 1,8 \text{ mol}^{-1}$ qualitativ eine hohe Ordnung der Porenstrukturen. Unterschiede hinsichtlich der Ordnung oder D_{Int} sind für $c = 0,45 - 1,8 \text{ mol}^{-1}$ nicht erkennbar. Die Farbe des AAO ist für $c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$ grünbraun und transparent. Wird c verringert, wird das AAO zunehmend inhomogener und es entstehen mehr und größere Bereiche von farblosem Oxid.

Abbildung 3.12a) zeigt D_{Int} , σ und k , Abbildung 3.12b) $A_{Dom,max}$ und $N_{Tri,max}$ der größten abgebildeten Domäne und Abbildung 3.12c) zeigt T_{Ox} , τ_T bis $U = U_T$ und ϵ in Abhängigkeit von c . In der Tabelle 3.4 sind die ermittelten Werte für aller c einzeln aufgeführt.

Die quantitativen Untersuchungen der Porenstrukturen zeigt, dass für Bedingungen unter denen geordnete Porenstrukturen entstehen ($c = 0,45 \text{ mol}^{-1} - 1,8 \text{ mol}^{-1}$) D_{Int} mit Zunahme von c leicht abnimmt. So verringert sich D_{Int} von 78 nm ($c = 0,45 \text{ mol}^{-1}$, $k = 1,96 \text{ nmV}^{-1}$) auf 72 nm ($1,8 \text{ mol}^{-1}$, $k = 1,81 \text{ nmV}^{-1}$), wobei sich auch σ von 6 nm ($c = 0,45 \text{ mol}^{-1}$) mit steigender c leicht auf 5 nm ($c = 1,8 \text{ mol}^{-1}$) reduziert. Die Ursache

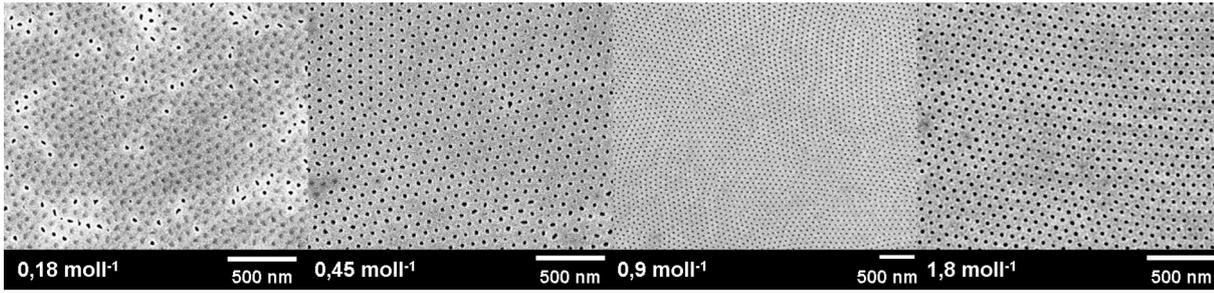


Abbildung 3.11: REM-Aufnahmen von geöffneten Rückseiten der AAO-Porenstruktur für verschiedene Elektrolytkonzentrationen ($U_T = 40 \text{ V}$, $j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$).

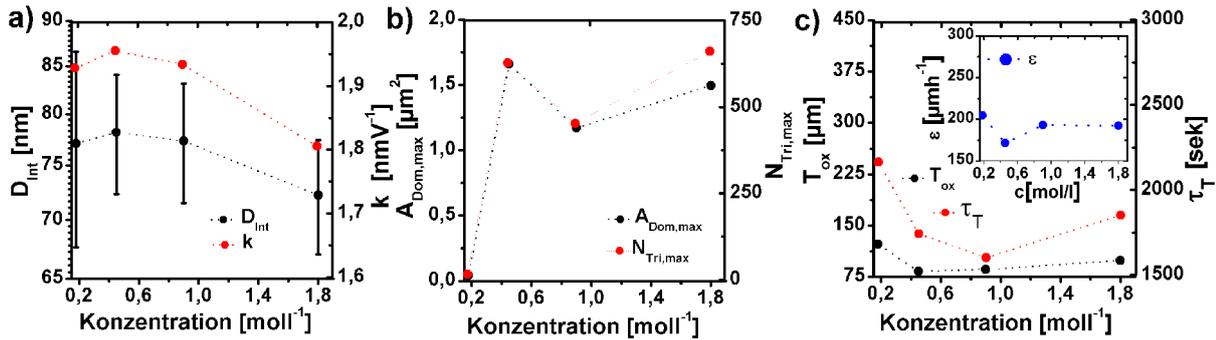


Abbildung 3.12: Strukturparameter in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration ($U_T = 40 \text{ V}$, $j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$): a) zeigt D_{Int} und dazugehörige k , b) zeigt die $A_{Dom,max}$ bzw. $N_{Tri,max}$ der größten abgebildeten Domäne und c) zeigt T_{Ox} , τ_T und ϵ .

für die Abnahme von D_{Int} mit Erhöhung von c ist die damit einhergehende Zunahme der Protonenkonzentration bzw. Abnahme des pH-Wertes des Elektrolyten. Durch die Abnahme des pH-Wertes kommt es zu einer verstärkten feldinduzierten Oxidauflösung an den Porenböden und damit zu einer stärkeren Fokussierung von \vec{E} , welches eine Abnahme von k bzw. D_{Int} ermöglicht.

Für $c = 0,18 \text{ mol}^{-1}$ beträgt $D_{Int} = 77 \text{ nm}$ ($k = 1,92 \text{ nmV}^{-1}$) bei einem relativ hohen σ von $9,5 \text{ nm}$. Hier zeigt sich für die Domänengröße auf Grund des geringen Ordnungsgrades eine erwartete geringe $A_{Dom,max}$ von gerade $0,04 \mu\text{m}^2$. Für die geordneten Porenstrukturen ergeben sich Flächen für die größte bestimmte Domäne von $1,66 \mu\text{m}^2$ ($c = 0,45 \text{ mol}^{-1}$),

c [mol $^{-1}$]	Σ Poren	D_{Int} [nm]	σ [nm]	α [°]	σ [°]	k [nmV $^{-1}$]	$A_{Dom,max}$ [μm^2]	T_{Ox} [μm]	τ_T s	ϵ [μmh^{-1}]	p [%]
0,18	2293	77,0	9,5	61,0	10,2	1,93	0,04	123	2163	204,72	13,40
0,45	9306	78,0	6,0	60,0	6,0	1,96	1,66	83	1742	171,53	13,14
0,90	2867	77,5	6,0	60,2	7,0	1,93	1,17	86	1602	193,26	8,33
1,80	2663	72,0	5,0	59,2	5,9	1,81	1,49	99	1852	192,44	8,40

Tabelle 3.4: Parameter der AAO-Porenstruktur in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration ($U = U_T = 40 \text{ V}$; $j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$).

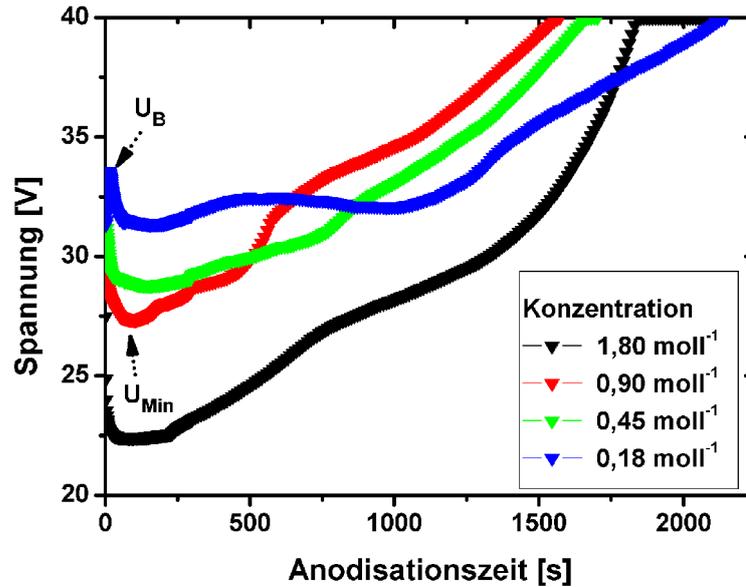


Abbildung 3.13: Spannungsprofile von direkter HA bei $U_T = 40\text{V}$ und $j = 100\text{ mAcm}^{-2}$ in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration.

$1,17\text{ }\mu\text{m}^2$ ($c = 0,9\text{ mol}^{-1}$) und $1,49\text{ }\mu\text{m}^2$ ($c = 1,8\text{ mol}^{-1}$), wobei sich für $c = 1,8\text{ mol}^{-1}$ eine höhere Anzahl an Dreiecken in der größten Domäne $N_{Tri,max} = 661$ ergibt als für $c = 0,45\text{ mol}^{-1}$ mit $N_{Tri,max} = 627$. Aber auf Grund des geringeren D_{Int} ergibt sich aber insgesamt eine kleinere $A_{Dom,max}$.

Es zeigt sich, dass bei der direkten HA mit verschiedenen Konzentration die AAO ähnliches Dickenwachstum zeigen. So wurden für $c = 0,45\text{ mol}^{-1} - 1,8\text{ mol}^{-1}$ $T_{Ox} = 83\text{ }\mu\text{m} - 99\text{ }\mu\text{m}$ erhalten, da sich τ_T in diesem Bereich nicht groß unterscheidet, zeigen sich auch ähnliche Werte für ϵ . So steigt ϵ von $171,53\text{ }\mu\text{mh}^{-1}$ ($c = 0,45\text{ mol}^{-1}$) leicht auf $192,44\text{ }\mu\text{mh}^{-1}$ ($c = 1,8\text{ mol}^{-1}$). Für $c = 0,18\text{ mol}^{-1}$ ergibt sich $\epsilon = 204,72\text{ }\mu\text{mh}^{-1}$ bei $T_{Ox} = 123\text{ nm}$ am Übergangspunkt $U = U_T = 40\text{ V}$.

Die Porosität der AAO-Porenstrukturen ist für niedrige c mit $13,40\%$ ($c = 0,18\text{ mol}^{-1}$) und $13,14\%$ ($c = 0,45\text{ mol}^{-1}$) relative hoch, nimmt aber mit Erhöhung von c ab und erreicht einen Wert von $p = 8,4\%$ für $c = 1,8\text{ mol}^{-1}$.

c	U_B	U_{Min}
$0,18\text{ mol}^{-1}$	$33,55\text{ V}$	$31,35\text{ V}$
$0,9\text{ mol}^{-1}$	$31,35\text{ V}$	$28,77\text{ V}$
$1,35\text{ mol}^{-1}$	$30,65\text{ V}$	$27,35\text{ V}$
$1,8\text{ mol}^{-1}$	$27,49\text{ V}$	$22,41\text{ V}$

Tabelle 3.5: Einfluss von c auf das Stromprofil; U_B ist U nach Aufbau des barrierartigen AAO und U_{Min} wird erreicht, wenn das barriereartige Oxid abgedünnt wird und die Porenkeime anfangen sich auszubilden.

Betrachtet man die Spannungsprofile direkter HA für verschiedene Elektrolytkonzentrationen (Abbildung 3.13) zeigen sich deutliche Unterschiede in den Verläufen. Zu Beginn der Anodisation werden barriereartige AAO mit unterschiedlichen Dicken ausgebildet. Dies ist gekennzeichnet durch unterschiedlich starke Anstiege von U auf U_B während der ersten Sekunden der Anodisation. So steigt U_B auf 33,55 V für $c = 0,18 \text{ mol l}^{-1}$ und nur auf $U_B = 27,49 \text{ V}$ für $c = 1,8 \text{ mol l}^{-1}$. Die Abnahme von U_B kann damit erklärt werden, dass durch die Zunahme von c folglich auch der pH-Wert und somit K des Elektrolyten ansteigt. Wie in Kapitel 1.2 erwähnt ist, wird für stärkere Säuren ein niedrigeres \vec{E} zur Oxidauflösung benötigt als für schwächere Säuren. Da hier für unterschiedliche c die gleichen Bedingungen hinsichtlich des elektrischen Feldes \vec{E} vorliegen, ist für höhere c die Oxidauflösung zu Beginn höher. Folglich werden für höhere c dünnere barriereartige AAO ausgebildet als für niedrigere c .

Die erhöhte Oxidauflösung für höhere c bei gleichem \vec{E} zeigt sich auch im Bereich nach U_B , in dem sich ein Minimum von U ausbildet (U_{Min}). Für höhere c wird U_{Min} kleiner als für niedrigere c . So sinkt U auf $U_{Min} = 31,35 \text{ V}$ für $c = 0,18 \text{ mol l}^{-1}$ und auf $U_{Min} = 22,41 \text{ V}$ für $c = 1,8 \text{ mol l}^{-1}$. Nach dem Durchschreiten von U_{Min} ist der Anstieg von U für höhere c größer als für niedrige c . Das hier einsetzende Porenwachstum ist für hohe c stärker als für niedrigere c . Die Werte für U_B und U_{Min} sind für die verschiedenen c in Tabelle 3.5 aufgelistet.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Stromdichte- und Spannungsprofil direkter HA mit verdünnter H_2SO_4 beschrieben und auf die dabei entstehenden Porenmorphologien hingewiesen. Die direkte HA besteht aus einem galvanostatischen Modus, in dem j konstant ist und U ansteigt bis U_T erreicht ist, sowie einem potentiostatischen Modus, in dem U_T konstant ist und j exponentiell mit der Zeit abnimmt.

Die Strukturparameter der Porenstrukturen wurden in Abhängigkeit der Anodisationsstadien, U_T , j und c untersucht.

U_T beeinflusst den mittleren Porenabstand, die Oxiddicke und die Dauer des galvanostatischen Modus. So nehmen diese proportional mit U_T zu. U_T zeigt keinen Einfluss auf die Wachstumsrate und die Fläche der größten identifizierten Domäne.

Es zeigt sich, dass j einen starken Einfluss auf den mittleren Porenabstand, die Fläche der größten identifizierten Domäne und die Dauer des galvanostatischen Modus hat. Diese Parameter sind umgekehrt proportional zu j . Die Oxiddicke und die Wachstumsrate des Oxides steigen dagegen mit Erhöhung von j .

Die Erhöhung von c führt zu einer Abnahme des mittleren Porenabstands und einer Zunahme der Fläche der größten identifizierten Domäne. Die Oxiddicke, die Dauer des galvanostatischen Modus und die Wachstumsrate bleiben von c unbeeinflusst.

Die Änderung der Dicke des Barriereoxid an den Porenböden ist umgekehrt proportional zu j und deutlich kleiner, als bei MA-AAO. Dies führt zu einer stärkeren Fokussierung des elektrischen Feldes an den Porenböden und erklärt, warum die Proportionalitätskonstante für AAO der direkten AAO deutlich niedriger ist, als bei MA-AAO, und mit Erhöhung von j abnimmt.

AAO, das durch direkte HA hergestellt wird, ist allerdings auf Grund der Ausbildung von mikroskopischen und makroskopischen Rissen mechanisch sehr instabile. Auf die Rissbildung in direkter HA-AAO wird im folgenden Kapitel eingegangen.

Kapitel 4

Rissbildung in AAO hergestellt durch direkte HA

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Formen von Rissbildung beschrieben, die in direkter HA-AAO auftritt und die möglichen Ursachen ihrer Entstehung zu diskutieren.

4.1 Überblick

Selbstgeordnetes nanoporöses AAO, das unter Bedingungen der direkten H_2SO_4 -HA hergestellt wurde, neigt zu Rissbildungen. Auf Grund der damit einhergehenden Herabsetzung der mechanischen Stabilität des AAO ist die Rissbildung praktisch für sämtliche potentielle Anwendungen höchst unerwünscht. In HA-AAO können sowohl mikroskopische als auch makroskopische Risse beobachtet werden. Mikroskopische Risse kann man unterscheiden in vertikale Risse entlang von Zellgrenzen und Querrisse, die sich in horizontaler Richtung ausbreiten.

In Abbildung 4.1a) ist eine schematische Darstellung des Rissverhaltens entlang von Zellgrenzen in HA-AAO im Vergleich zum vertikalem Rissverhalten in MA-AAO dargestellt. Der Unterschied des Rissverhaltens ist ziemlich offensichtlich. Während in MA-AAO die Risse direkt durch die Porenzentrum (Linie B-B') gehen, breiten sich die Risse in HA-AAO entlang der Zellengrenzen (Linie AA') aus. Dieser Unterschied der Rissentwicklung wurde zum ersten Mal von Arrowsmith *et al.* erwähnt.[Arr86] In neueren Untersuchungen haben Chu *et al.* vorgeschlagen, dass schwache Tripelpunkte zwischen den Zellen in HA-AAO für bevorzugten Rissbildung entlang den Zellengrenzen verantwortlich sind.[Chu05] Ein Beispiel für einen solchen Rissverlauf in HA-AAO ist in Abbildung 4.1c) gezeigt. Eine schematische Darstellung für Querrisse ist in Abbildung 4.1b) zu sehen. Diese Risse bilden sich senkrecht zur Porenwachstumsrichtung aus. Sie sind auch durch ein stufenartiges Bruchverhalten an Schnittkanten, wie in Abbildung 4.1d) dargestellt, gekennzeichnet.

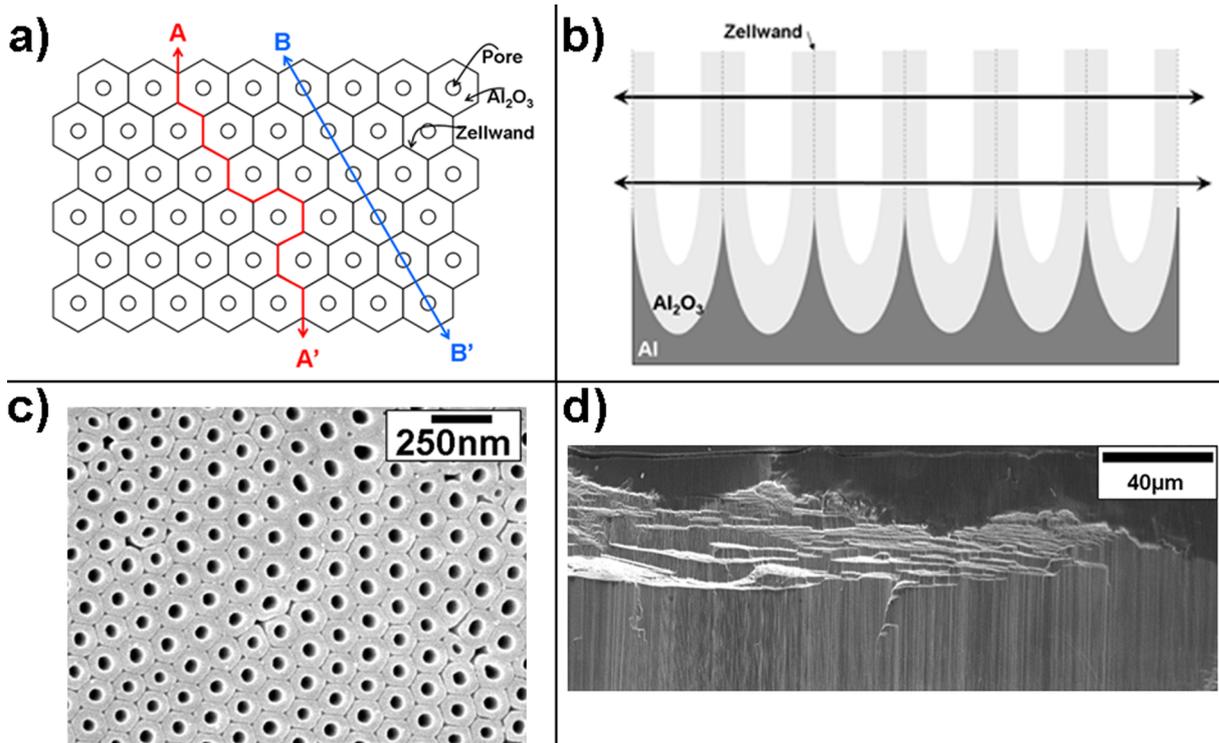


Abbildung 4.1: Rissbildung in HA-AAO: a) schematische Darstellung von Rissbildung entlang von Zellgrenzen (A-A') im Vergleich zu Rissbildung in MA-AAO (B-B'), das durch das Zellzentrum stattfindet, b) schematische Darstellung von Querrisse, c) Beispiel für Rissbildung entlang von Zellgrenzen und d) Beispiel für stufenartige Querrisse.

Aufmerksamkeit sollte auch dem Zustand von HA-AAOs gewidmet werden, die für einige Monate unter Laborbedingung gelagert wurden. Diese AAO zeigen große Bereiche mit ausgeprägtem blockartigen Brüchen, wie in Abbildung 4.2a) zu sehen. Die Querschnittsansicht (Abbildung 4.2b)) zeigt außerdem starke Zerstörungen des Oxides durch horizontale und vertikale Brüche.

Zusätzlich weisen HA-AAO deutlich makroskopische Risse auf. Abbildung 4.3 zeigt diese ausgeprägte Rissbildung in AAO-Membranen die durch direkte HA bei a) $U_T = 40$ V und b) $U_T = 65$ V hergestellt wurden. Im folgenden werden diese Risse als Dehnungsriss bezeichnet.

4.2 Mikroskopische Rissbildung

4.2.1 Rissbildung entlang von Zellgrenzen

In Abhängigkeit verschiedener Faktoren wie der Volumenexpansion bei der Umwandlung von Al zu Al₂O₃, den am Prozess beteiligten Ionenspezies, der Anwesenheit oder Abwesenheit eines elektrischen Feldes \vec{E} , der Einbindung von molekularem Wasser in die

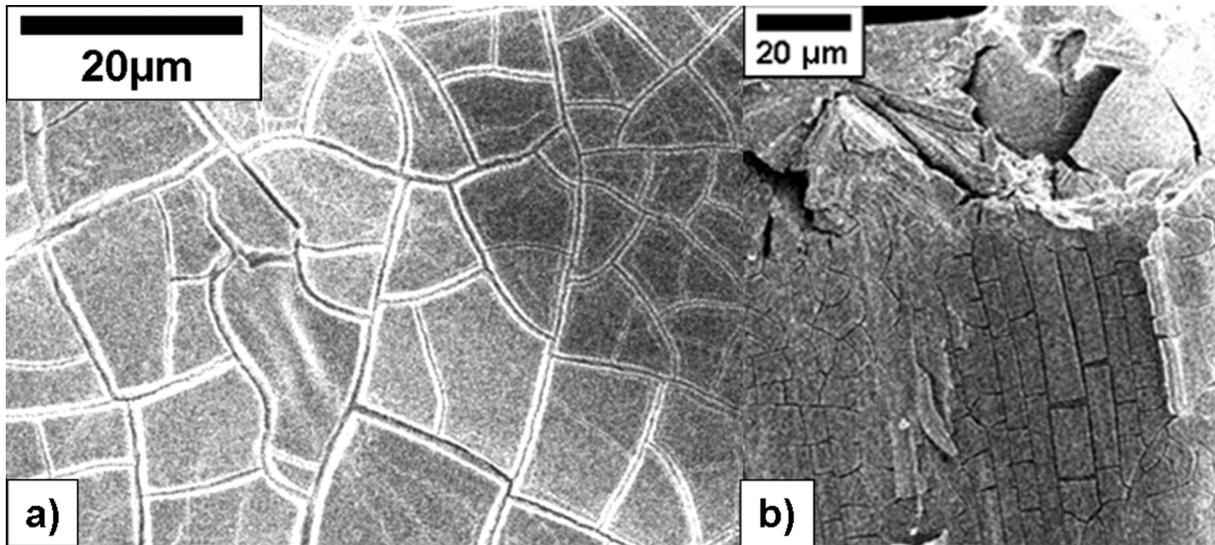


Abbildung 4.2: HA-AAO, das mehrere Monate in Laborumgebung gelagert wurde; a) blockartige Brüche des HA-AAO und b) Querschnittsansicht zeigt starke Zerstörung des Oxides.

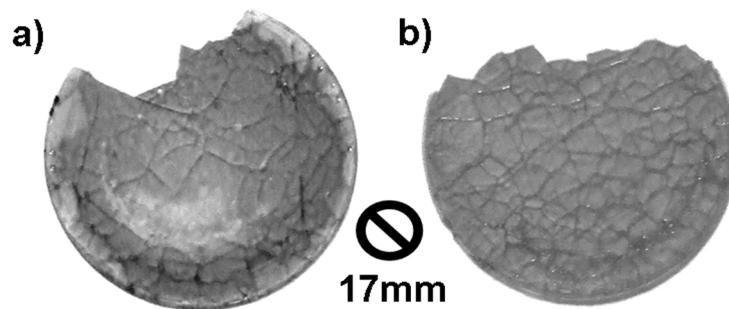


Abbildung 4.3: Dehnungsriss in HA-AAO Membrane, die bei a) $U_T = 40 \text{ V}$ und $j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$ b) $U_T = 65 \text{ V}$ und $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ hergestellt wurden.

Oxidmatrix und der Verunreinigungen im Al-Substrat entstehen Druck- oder Zugspannung im AAO.[Dig69][Sat71]

Allgemein bekannt ist, dass barriereartiges AAO, welches unter Einfluss von \vec{E} steht, auf Grund der Elektrostriktion unter Druckspannung steht. Der Größe der Druckspannung σ^+ ist dabei proportional zur Stärke von \vec{E} . [Dig69][You63][Lie98].

$$\sigma^+ = \frac{\vec{E}^2 \cdot \epsilon_{el}}{8\pi} \quad (4.1)$$

mit ϵ_{el} als die Dielektrizitätskonstante von Al_2O_3 .

Nelson *et al.* fanden heraus, dass barriereartiges AAO bei $j < 0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ unter Druckspannung steht, aber mit zunehmenden j Zugspannung ausgesetzt ist.[Nel93] Li stellte in seiner Dissertation folgendes fest: Würde die Porenbildung nur durch Oxidauflösung an den Porenböden stattfinden, wäre nur die Oxid/Elektrolytgrenzfläche, aber nicht die Metall/Oxidgrenzfläche gekrümmt.[Li98] Deswegen müsste es eine mechanische Spannung geben, die zur Krümmung der Metall/Oxidgrenzfläche führt. Er ging davon aus, dass eine ungleichmäßige bzw. periodische Verteilung einer Spannung parallel zur Oberfläche die Krümmung der Porenböden verursacht. Dabei herrscht Zugspannung unter den Porenböden und Druckspannung unter den Tripelpunkten. Unterstützt wird dieser Vorgang durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung von Aluminium und Al_2O_3 , hervorgerufen durch die lokale Wärmeentwicklung in der Reaktionszone. Sato zeigte für barriereartiges AAO, wenn die mechanische Spannung durch Elektrostriktion groß genug ist, kommt es zu einer plastischen Verformung des Oxids und zur Ausbildung von Poren.[Sat71]

Vermilyea machte die Beobachtung, dass in AAO, welches einem hohen \vec{E} ausgesetzt ist, Druckspannung herrscht. Die Druckspannung erhöht sich zusätzlich, wenn die Anodisation durch hohe Gasentwicklung begleitet wird. Wird bei konstantem U anodisiert und \vec{E} sinkt (d.h. j sinkt), nimmt auch die Druckspannung im Oxid ab. Nach der Anodisation zeigt sich Zugspannung im Oxid. Je größer die Wachstumsrate ξ des AAO, desto größer die entgeltige Zugspannung im Oxid. Vermilyea erklärte die Zugspannung nach der Anodisation folgendermaßen: Frisch gebildetes Oxid enthält $\text{Al}(\text{OH})_3$. Wächst das Oxid aus der Reaktionszone heraus, wird es dehydratisiert. Dies geschieht durch Protonenwanderung. Die Dehydratation verursacht Zugspannungen im Oxid.[Ver63] Dorsey wies durch Infrarotspektroskopie nach, dass im Barriereoxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ vorliegt. Jedoch war $\text{Al}(\text{OH})_3$ in den Porenwänden nicht mehr nachweisbar. Dorsey behauptet, dass dieses während des fortschreitenden Anodisationsprozesses zu Al_2O_3 umgebaut wird.[Dor66] Alwitt *et al.* zeigten, je niedriger der Wassergehalt, desto größer die Zugspannung im Oxid und Wada *et al.* wiesen durch Infrarotspektroskopie nach, dass der Wassergehalt in HA-AAO niedriger ist

als in AAO weicher Anodisation.[Alw93a][Was86]

Während der Anodisation wird Druckspannung durch die Umwandlung von Al zu Al_2O_3 und die damit einhergehende Volumenexpansion erzeugt.[Jes98]. Die Volumenexpansion ist proportional zu \vec{E} . [Vru03] Teschke *et al.* erwähnten in den frühen neunziger Jahren, dass die Volumenexpansion während der Anodisation von Aluminiumdrähten Druckspannung innerhalb des Oxids in Abhängigkeit von der Stromdichte verursacht. [Tes92a][Tes92b][Tes93] Sie zeigten, dass es zum Krümmen und Reißen von AAO kommt, wenn ein kritischer Wert der Druckspannung innerhalb des Oxides überstiegen wird.

Um zu verstehen, wie \vec{E} und die damit einhergehende Volumenexpansion Druckkraft im Oxid verursachen, soll das Porenformationsmodell von Garcia-Vergara *et al.* betrachtet werden. Sie entwickelten auf Basis von Tracerstudien ein neues Porenformationsmodell. [Ske06] Dafür verwendeten sie für die Anodisation ein Al-Substrat, in das eine definierte, als Tracer dienende Schicht Wolfram (W) inkorporiert war. Mit diesen Substraten wurde sowohl barriereartiges AAO als auch poröses AAO hergestellt. Nach der Anodisation konnten folgende Beobachtungen gemacht werden. In dem barriereartigen AAO fand man das W-haltige Oxid als eine flache dünne Schicht wieder. Bei dem porösem AAO zeigte sich ein völlig anderes Verhalten. War die Anodisation so weit fortgeschritten, dass W in die Reaktionszone eintrat, bildete sich eine gekrümmte W-haltige Oxidschicht aus. Wurde die Anodisation weiter vorangetrieben, wanderte die W-haltige Oxidschicht in die Porenwände. Interessanterweise war die W-haltige Oxidschicht in den Porenwänden dicker als die W-haltige Oxidschicht in den barriereartigen AAO. Der gesamte Massenanteil des W in barriereartigem und porösem AAO war gleich. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu dem Modell, dass die Porenentwicklung nur über eine Oxidauflösung stattfindet. In diesem Falle müsste der Massenanteil von W in porösem AAO deutlich niedriger sein als in barriereartigem AAO.

Ihre Beobachtung erklärten Garcia-Vergara *et al.* mit einem feldinduzierten plastischen Fließen von frisch gebildetem Oxid vom Porencentrum aufwärts zu den Porenwänden. [Gar06][Gar07] Der Materialfluss wird dabei durch die Elektrostriktion und die Volumenänderung bei der Umwandlung von Metall zu Oxid angetrieben. Sato zeigte bereits 1971, dass die Elektrostriktion während der Anodisation groß genug ist, um die Festigkeit von Al_2O_3 zu überwinden. [Sat71] Auf Grund der Geometrie der Pore ist \vec{E} am Porenboden am stärksten, dementsprechend ist dort auch die Elektrostriktion am höchsten. Auf Grund der Verteilung von \vec{E} , der Druckspannung und einer zusätzlichen Volumenausdehnung ist das Oxid gezwungen, vom Porenboden zu den Wänden zu wandern. Dieser Oxidfluss führt zur Bildung von Druckspannung zwischen den Zellen und ist außerdem die Triebkraft für deren zweidimensionale hexagonale Anordnung der Poren.[Jes98]

Das plastische Fließen des Oxides wird also durch das elektrische Feld \vec{E} angetrieben, das zum einen auf das Barriereoxid wirkt und zum anderen den Betrag der Volumenexpansion durch die Umwandlung von Al zu Al_2O_3 bestimmt und somit auch die daraus resultierende Druckspannung durch \vec{E} . Das bedeutet, je höher \vec{E} umso höher die Druckspannung zwischen den Zellen.

Da direkte HA unter deutlich höheren \vec{E} stattfindet, muss auch die Volumenexpansion für HA deutlich höher sein als für MA. Um ξ zu bestimmen, wurde das Verhältnis aus der Dicke des verbrauchten Al (= Dicke des Al-Substrates vor - Dicke des Al-Substrates nach der direkten HA) und der Dicke des entstandenen AAO ermittelt. Für direkte HA wurden für $U = 40$ V in Abhängigkeit von j Volumenexpansionskoeffizienten ξ von 1,87 ($j = 150 \text{ mAcm}^{-2}$), 2,01 ($j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$) und 4 ($j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$) und für $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ in Abhängigkeit von U von 2,01 ($U_T = 40$ V), 2,02 ($U_T = 65$ V) und 2,39 ($U_T = 80$ V) gefunden. Das zeigt, dass erstens ξ für direkte HA deutlich höher ist als $\xi = 1,4$ für MA und das ξ mit Erhöhung von \vec{E} ansteigt. Dem Modell von Garcia-Vergara *et al.* folgend, müsste die Druckkraft zwischen den Zellen in HA-AAO signifikant höher sein als in MA-AAO, erzeugt durch deutlich höhere ξ und \vec{E} unter HA-Bedingungen.

Wie man sieht, kann ξ für direkte HA höher sein, als der theoretische Maximalwert von $\xi = 2$. Das kann dadurch verursacht werden, dass auf Grund der hohen Wachstumsrate, die Auflösung des Oxides im Elektrolyten nur eine Untergeordnete Rolle spielt. Außerdem zeigt HA-AAO Gaseinschlüsse und deutlich höhere Anteile von Verunreinigungen, die das Volumen des AAO zusätzlich vergrößern.

Um einen weiteren Einblick in die Gründe für die Risse entlang der Zellgrenzen zu bekommen, wurden direktes HA-AAO und MA-AAO mit dem TEM untersucht. Abbildung 4.4 zeigt TEM-Aufnahmen der Porenstrukturen von HA-AAO im Vergleich zu MA-AAO. Die TEM-Untersuchungen lassen Hohlräume entlang der Zellgrenzen in HA-AAO (Abbildung 4.4c) und 4.4d)) erkennen, insbesondere an den Tripelpunkten der Zellgrenzen. In den MA-AAO werden keine Hohlräume entlang der Zellgrenzen beobachtet (Abbildung 4.4a) und 4.4b)). Abbildung 4.5 zeigt einen TEM-Querschnitt der direkten HA-AAO ($j = 750 \text{ mAcm}^{-2}$). Die Hohlräume entlang der Zellgrenzen sind durch rote Pfeile gekennzeichnet.

Zusätzlich zeigen HA-AAO Hohlräume im sub-Nanometerbereich in der Oxidmatrix der Zellwände. Hohlräume im sub-Nanometerbereich können auf Grund eines TEM-Kontrastes $< 5\%$ nicht im Fokus beobachtet werden. Allerdings können diese Hohlräume mit Hilfe der Fresnel-Strahlenbeugungseffekte visualisiert werden. Hier werden Hohlräume als dunkle Flecken im Überfokus und helle Flecken im Unterfokus sichtbar. [Reu76][Sto79]

Die Hohlräume im sub-Nanometerbereich sind nicht gleichförmig im Oxid verteilt, be-

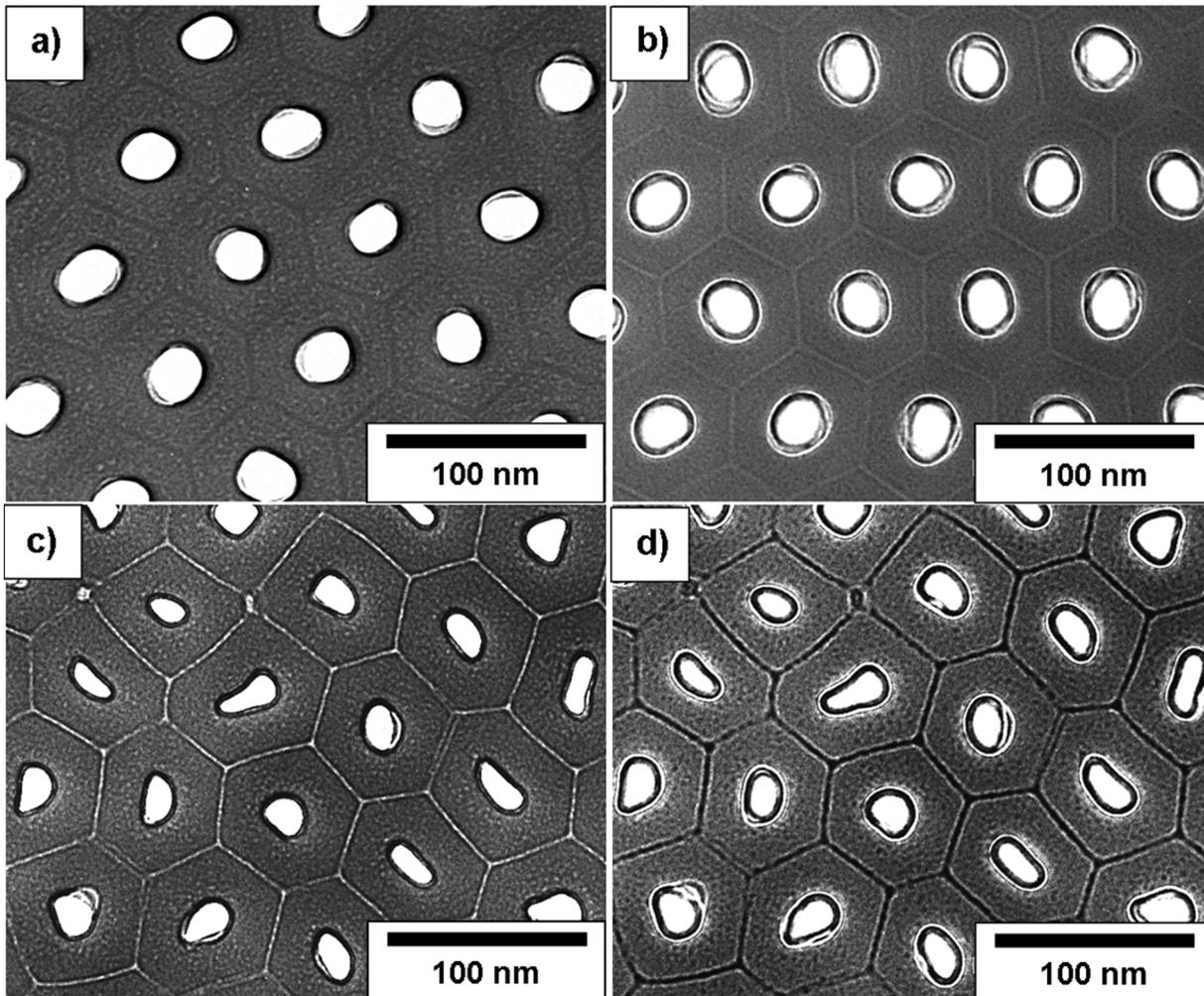


Abbildung 4.4: TEM-Bilder von AAO-Porenstrukturen die durch HA und MA hergestellt wurden: a) MA im Unterfokus, b) MA im Überfokus, c) HA im Unterfokus und d) HA im Überfokus.

finden sich aber hauptsächlich in unmittelbarer Nähe um die Porenwand herum. Für MA-AAO konnten diese Beobachtungen nicht gemacht werden.[Lee08] Hier ist das Oxid kompakt und homogen. Hohlräume in AAO entlang der Zellgrenzen wurden in der Vergangenheit von Alwitt *et al.*, Ono *et al.* und McDonald *et al.* beschrieben.[Alw82][Ono91][McD93] Zhao *et al.* schlug vor, die Bildung von Hohlräume in HA-AAO zu nutzen, um neuartige Strukturen herzustellen, indem sie das HA-AAO nach der Anodisation einer 5% H_3PO_4 aussetzten. Durch die Hohlräume entlang der Tripelpunkte entstehen Ringe aus sechs sekundären Poren um die primären Poren.[Zha07] Mei *et al.* nutzten die Bildung der Hohlräume und die damit einhergehende Schwächung der Zellgrenzen zur Herstellung von Al_2O_3 -Nanoröhrchen.[Mei03]

Studien zeigen, dass bei der Bildung von barriereartigem AAO auf Al-Legierungen O_2 -Blasen an der Metall/Oxid-Grenzfläche entstehen, die anschließend ins Oxid wandern.

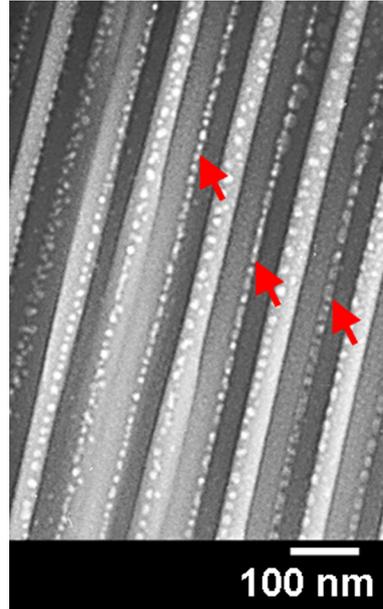


Abbildung 4.5: TEM-Querschnittsaufnahme einer HA-AAO ($U_T = 65$ V und $j = 750$ mAcm $^{-2}$) zeigt deutlich Hohlräume entlang der Zellgrenzen. Die Hohlräume entlang der Zellgrenzen sind durch rote Pfeile gekennzeichnet.

[Cro99][Zho00][Zhu05]



Der Druck in den Blasen wird als ausreichend angesehen, um plastische Verformung der Porenwände in der Nähe zur Reaktionszone zu verursachen, da hier das Oxid als fluidartig angenommen wird.[Sat71] Der Druck p_B in den Blasen wird definiert über

$$p_B = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad (4.3)$$

mit $\gamma = 2$ Jm $^{-2}$ als Oberflächenspannung zwischen Sauerstoff und Metalloxiden und r als Blasenradius. Die in Abbildung 4.5 und 4.4 gezeigten Hohlräume entlang der Zellgrenzen haben Durchmesser von ca. 7,9 nm und 6,6 nm. Unter der Annahme, dass diese durch die Produktion von Sauerstoffblasen entstanden sind, hat in diesen ein Druck von 1,01 GPa bzw. 1,21 GPa vorgeherrscht. Diese Werte liegen im Bereich der Werte die in der Literatur für Blasen in AAO angegeben werden.[Cro99][Zho00]

Die Ursache der Hohlräume in direkter HA-AAO könnte die verstärkte Bildung von Sauerstoffblasen während der HA durch die Reaktion (4.3) an der Oxid/Metall-Grenzfläche sein. [Ono91] Der Hauptteil des gasförmigen Sauerstoffes löst sich vom Porenboden, wandert durch das Oxid an dessen Oberfläche und kann dabei zu Blasen nukleieren. Sauerstoffblasen, die das Oxid nicht verlassen können, werden vom feldinduzierten Oxid-

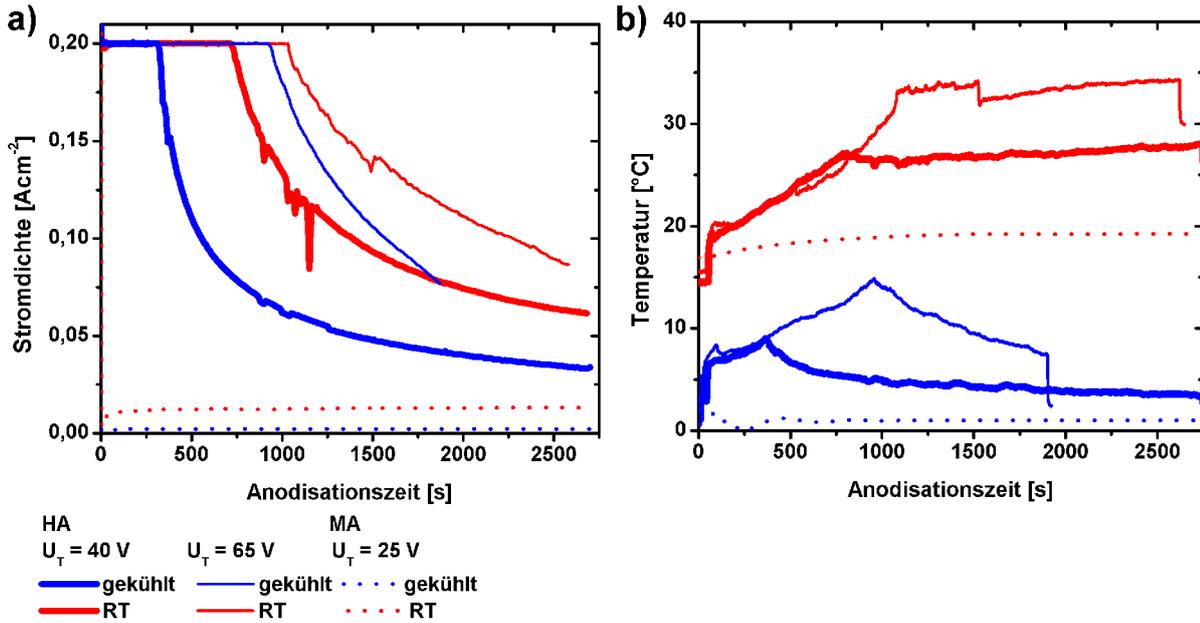


Abbildung 4.6: a) Stromdichteprofil und b) Temperaturentwicklung während MA bei $U_T = 25\text{ V}$ und direkter HA bei $U_T = 40\text{ V}$ bzw. $U_T = 65\text{ V}$ ($j = 200\text{ mAcm}^{-2}$) für gekühlte (blau) und ungekühlte (rot) Anodisations.

fluss mitgetragen und koaleszieren an den Zellgrenzen bzw. verbleiben in der Oxidmatrix der Zellwände. Die Ausbildung von Hohlräumen entlang der Zellgrenzen können zu einer Schwächung der HA-Porenstruktur führen und Rissbildung entlang der Zellgrenzen begünstigen.[Lee08] Zum anderen bedeutet diese Beobachtung auch, dass auf Grund der sub-nanometer Hohlräume HA-AAO weniger kompakt ist als MA-AAO und somit besser angreifbar für den Elektrolyten ist.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Anodisation von Aluminium exotherm abläuft. Der Hauptteil der entstehenden Wärme wird dabei durch die Joulewärme Q_{Joule} und die Bildungswärme erzeugt.[Nag68] Q_{Joule} ist dabei

$$Q_{Joule} = U \cdot j^2 \cdot t \quad (4.4)$$

mit t als Reaktionszeit.

Für Temperaturmessungen während der Anodisation wurden Al-Substrate mit einer Dicke von 1 cm verwendet, deren Rückseite mit einer $0,5\text{ cm}$ tiefen Nut versehen war. In diese Nut wurde ein Thermolement zur Temperaturmessung eingebracht, der es ermöglichte, die Temperatur, die während der Anodisation entsteht, direkt zu messen. Die Anodisationstemperatur wurde bei 1°C und bei Raumtemperatur für MA bei $U = 25\text{ V}$ und direkter HA bei $U_T = 40\text{ V}$ bzw. $U_T = 65\text{ V}$ gemessen. Abbildung 4.6 zeigt die gemessenen a) Stromdichten und b) Temperaturen während MA bei $U_T = 25\text{ V}$ und HA bei

$U_T = 40$ V und $U_T = 65$ V für jeweils gekühlte Anodisation (1°C) bzw. Anodisation bei Raumtemperatur.

Während die MA gekühlt wurde, steigt j auf einen Wert von ca. 2 mAcm^{-2} . Dabei kommt es zu einem maximalen Temperaturanstieg von 1°C . Ist die MA ungekühlt, steigt j immerhin auf 13 mAcm^{-2} , die Temperatur erhöht sich hierbei um ca. $3,2^\circ\text{C}$. Wird HA durchgeführt, ergeben sich deutlich höhere Temperaturanstiege. Während der direkten HA steigt die Temperatur, nach einem Temperatursprung während der Initialisierung der Anodisation, im galvanostatischen Modus kontinuierlich an. Im galvanostatischen Modus nimmt \vec{E} stetig zu, da j konstant ist und U zunimmt. Für gekühlte HA werden Temperaturen von $T_{Mess} = 10^\circ\text{C}$ ($U_T = 40$ V) bzw. $T_{Mess} = 18^\circ\text{C}$ ($U_T = 65$ V) am Übergangspunkt $U = U_T$ erreicht. Im potentiostatischen Modus nimmt T_{Mess} exponentiell ab, da j bei konstantem U_T exponentiell abnimmt und somit auch \vec{E} .

Für ungekühlte direkte HA werden höhere Temperaturen am Übergangspunkt $U = U_T$ gemessen. So ist $T_{Mess} = 25^\circ\text{C}$ für $U_T = 40$ V und $T_{Mess} = 34^\circ\text{C}$ für $U_T = 65$ V. Ursache für die höheren Temperaturen am Übergangspunkt $U = U_T$ ist zum einen die fehlende Wärmeabführung und zum anderen eine erhöhte Anodisationszeit für den galvanostatischen Modus. Die Verlängerung des galvanostatischen Modus wird dadurch verursacht, weil die höhere Temperatur im System zu einer stärkeren Oxidauflösung in Konkurrenz zur Oxidbildung führt und es somit länger braucht, ein Oxid aufzubauen, das ein entsprechendes U_T erzeugt.[Tho97] Im potentiostatischen Modus ist T_{Mess} weitgehend konstant, da sich auf Grund fehlender Kühlung die Wärme in der elektrochemischen Zelle verbleibt. Außerdem führt die erhöhte Temperatur zu einer vermehrte Oxidauflösung, was eine zusätzliche Wärmeproduktion verursacht. [Hun54b]

Ergebnisse mit ähnlichen Temperaturen, die zeigen, dass j die Temperaturentwicklung beeinflusst, wurden auch von DeGraeve *et al.* und Fratila-Appachiti *et al.* bestätigt.[DeG02][DeG03][Fra06] Lie berechnete die entstehende Wärme in der Reaktionszone während Anodisation in Abhängigkeit von p , der Wärmekapazität ($C_{p0} = 0,1-0,5 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$) und der Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{p0} = 10^{-4}-10^{-2}$) amorpher anorganischer Materialien.[Lie98] Für die während dieser Arbeit durch direkte HA ermittelte p zwischen 10% und 15% wird bei Lie ein Temperaturanstieg von $15-30^\circ\text{C}$ angegeben. Allerdings ist es fraglich, inwieweit diese Berechnungen und Messungen mit den tatsächlichen Temperaturen unmittelbar in der Reaktionsfront übereinstimmen. Abschätzungen unter Einbeziehung der Wärmekapazität des Elektrolyten und dessen Temperaturerhöhung während der hier gezeigten Anodisation ergaben freiwerdende Wärmemengen, die Temperaturen von deutlich über 100°C ermöglichen.

Das bedeutet, dass AAO bei direkter HA unter wesentlich höheren Temperaturen in

Während direkter HA wird das AAO sich ständig ändernden Bedingungen unterworfen. Das bedeutet, jeder Abschnitt wurde unter anderen Bedingungen hinsichtlich U und j gebildet. Da j und U , wie bereits beschrieben, ξ und Strukturparameter wie z.B. D_{Int} direkt beeinflussen, folgt daraus, dass die einzelnen Abschnitte des AAO sich hinsichtlich ihres Betrages der innewohnenden mechanischen Spannung als auch der Strukturparameter voneinander unterscheiden müssen. Dadurch könnte eine zusätzliche mechanischen Spannung zwischen den einzelnen Abschnitten entstehen, die dazu führt, dass das AAO transversal reißt.

HA-AAO, welches mehrere Monate in einem klimatisierten Raum gelagert wurde, zeigt eine deutliche Zunahme von Rissen entlang der Zellgrenzen und Querrisse bis hin zur völligen Zerstörung des Oxides. Frühere Arbeiten von Alwitt *et al.* und O'Sullivan *et al.* zeigen, dass AAO, welches einer Umgebung mit niedriger Luftfeuchte ausgesetzt ist, molekulares Wasser, das im Oxid gebunden ist, verliert. Wie bereits weiter oben erwähnt, nimmt mit Abnahme des Wassergehaltes die Zugspannung im Oxid zu.[Alw93a][Alw93b][OSu68] Da klimatisierte Räume durch eine konstant niedrige Luftfeuchtigkeit charakterisiert sind, könnte die Lagerung unter Laborbedingungen zu einer allmählichen Dehydratisierung und somit zur einer Zunahme der Zugspannung im AAO führen, mit der Konsequenz einer fortschreitenden Degeneration des AAO.

4.3 Makroskopische Rissbildung

Einige makroskopische Risse existieren bereits vor Beendigung der Anodisation. Der Großteil der Risse bilden sich, wenn das AAO/Al-System Umgebungsbedingungen ausgesetzt ist. Dieses Verhalten wurde auch von Wood *et al.* beobachtet.[Woo70] Al besitzt einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizient ($\lambda_{Al} = 23,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) als Al_2O_3 ($\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Durch die direkte HA wird eine deutliche Menge Wärme entwickelt, welche dazu führt, dass sich Al und Al_2O_3 am Porenboden ausdehnt. Substrat und AAO sind fest miteinander verbunden und das AAO müsste der Ausdehnung des Substrates folgen. Da im Reaktionsbereich wesentlich mehr Al vorhanden ist als Oxid, wird die Gesamtausdehnung von λ_{Al} dominiert.[Lel56][Alw93a] Aufgrund des wesentlich kleineren $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ kann das AAO der Ausdehnung des Substrates nicht vollständig folgen. Um die dadurch entstandene Zugspannung zu minimieren, reißt das AAO an zufälligen Punkten. Nach der gekühlten Anodisation ist das Al/AAO-System Umgebungsbedingungen mit Temperaturen von ca. 20 °C ausgesetzt. Die Temperatur erhöht sich also von 1°C auf Raumtemperatur, wodurch das gesamte Al/AAO-System bestrebt ist, sich auszudehnen. Da die Ausdehnung wiederum von Al dominiert wird, bilden sich neue Risse. Unterstützt wird die Bildung von

Dehnungsrissen durch die wie oben beschriebene Schwächung der AAO-Porenstruktur. Ungekühlte HA hätte den Vorteil, dass eine nachträglich Wärmeausdehnung nicht stattfindet, allerdings hat sie den Nachteil, dass es durch die Wärmeentwicklung zu einem starken Auflösen des AAO durch den Elektrolyten kommt. Wood *et al.* berichteten, dass bei AAO welches durch weiche Anodisation mit H_2SO_4 bei einer Temperatur von 25°C hergestellt wurde, das Oxid kollabiert, wenn es nach dem Anodisationsvorgang getrocknet wird.[Woo70]

4.4 Zusammenfassung

AAO, das durch direkte HA hergestellt wurde, zeigt ausgeprägte makroskopische und mikroskopische Rissbildung. Es entstehen mikroskopische Risse entlang von Zellgrenzen und Risse, die sich senkrecht zur Wachstumsrichtung des AAO ausbilden. Die Rissbildung als solches und deren Ursachen wurden bisher kaum in der Literatur diskutiert. Allerdings wurden für AAO verschiedene Beobachtungen hinsichtlich des Auftretens von Druck- und Zugspannung während und nach der Anodisation gemacht und ansatzweise versucht, deren Ursachen zu erklären.

Es wird davon ausgegangen, dass die Entstehung der Risse in AAO durch ein komplexes Zusammenspiel zwischen hohen Druck- und Zugspannungen während und nach der Bildung der AAO unter Bedingungen der direkten HA verursacht und durch Faktoren wie der Bildung von Hohlräumen im Oxid und der Dehydrierung des Oxid unterstützt wird. Für eine umfassende Modellbildung bedarf es einer systematischen Untersuchung aller Faktoren, die die Rissbildung beeinflussen, damit genügend Daten für eine Simulation zur Verfügung stehen. Dies geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Maßnahmen zur Reduzierung der Rissbildung in HA-AAO werden im folgenden Kapitel beschrieben.

Kapitel 5

Die modifizierte harte Anodisation mit verdünnter Schwefelsäure

Das Auftreten struktureller Defekte in Form von Rissbildung in AAO, das durch direkte HA hergestellt wurden, ist ein ernster Nachteil bezüglich praktischer Anwendbarkeit. Um die direkte H_2SO_4 -HA soweit zu optimieren, dass AAO mit ausreichender mechanischen Stabilität hergestellt werden kann, wurde ein Prozessweise übernommen, die erstmals für $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -HA beschrieben wurde.[Lee06a] In diesem Kapitel wird die modifizierte HA mit H_2SO_4 beschrieben und die Abhängigkeit der Strukturparameter der entstandenen AAO von den Prozessparametern diskutiert.

5.1 Stromdichte- und Spannungsprofil während modifizierter HA

Die Al-Substrate wurden, wie bereits in Kapitel 3.1.1 beschrieben, vorbehandelt. Anschließend wurde die modifizierte HA in einer elektrochemischen Zelle bei einer Temperatur von $-1,5^\circ\text{C}$ bis 1°C durchgeführt. Die modifizierte HA wurde in Abhängigkeit der Zielspannung U_T und der Stromdichte j untersucht. Die Zielspannung wurde dabei zwischen $U_T = 40$ - 100 V variiert, für die Untersuchungen der Strukturparameter wurde sich dabei auf $U_T = 40$ V und $U_T = 65$ V konzentriert. Für die elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde das AAO wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben präpariert.

Die modifizierte HA beginnt unter Bedingungen der MA ($0,3 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 25 V). Dadurch kann sich ein dünnes AAO ausbilden, das zum einen das Al-Substrat gegen ein erhöhtes elektrisches Feld \vec{E} schützt und zum anderen ein gleichmäßigen Oxidwachstum ermöglicht. Nach 10 min unter MA-Bedingungen wird der Elektrolyt gegen $0,03 \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ausgetauscht und die Spannung U kontrolliert um $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ erhöht, bis U_T erreicht wird. Dabei bleibt der Prozess vollständig spannungskontrolliert; j stieg an, solange U

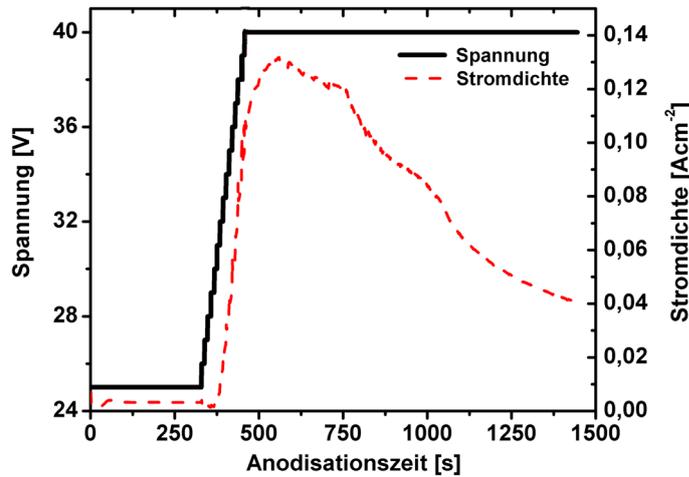


Abbildung 5.1: Strom- und Spannungsprofil modifizierter HA bei $U_T = 40\text{V}$.

erhöht wird. Nachdem U_T erreicht ist, durchschreitet j ein Maximum und nimmt dann exponentiell mit der Zeit ab. Ähnliches Verhalten wurde auch für die HA mit Oxalsäure und Malonsäure beschrieben.[Lee06a][Lee07] Ein I-U-Profil für ein modifizierte HA bei $U_T = 40\text{ V}$ ist in Abbildung 5.1 zu sehen.

5.1.1 Einfluss der Herstellungsparameter

Um die Abhängigkeit der Porenstruktur der modifizierten HA AAO von U_T und j zu untersuchen, wurden AAO zwischen 15 min und 180 min bei $U_T = 40\text{ V}$ bzw. $U_T = 65\text{ V}$ anodisiert. Es zeigte sich, dass j für $U_T = 40\text{ V}$, in den ersten Minuten nachdem U_T erreicht wurde, einen Wert von 127 mAcM^{-2} überschreiten muss, damit sich ein geschlossener AAO Film ausbilden kann. Für $U_T = 65\text{ V}$ sollte j durch genügend Kühlung unterhalb eines Wertes von 380 mAcM^{-2} gehalten werden, um starke Burningdefekte im AAO zu verhindern. Abbildung 5.2 und 5.4 zeigen exemplarisch REM-Aufnahmen von selbstgeordneten AAO, die durch modifizierte HA bei $U_T = 40\text{ V}$ bzw. $U_T = 65\text{ V}$ hergestellt wurde.

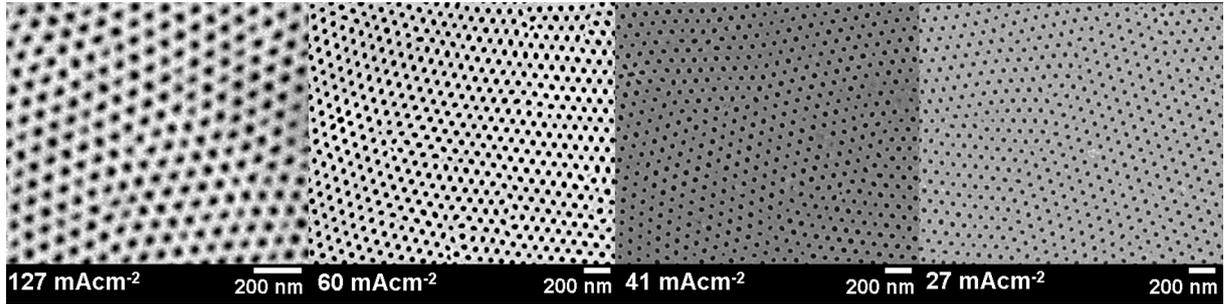


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen von geöffneten Rückseiten von AAO-Porenstruktur hergestellt durch modifizierte HA bei $U_T = 40$ V in Abhängigkeit von j .

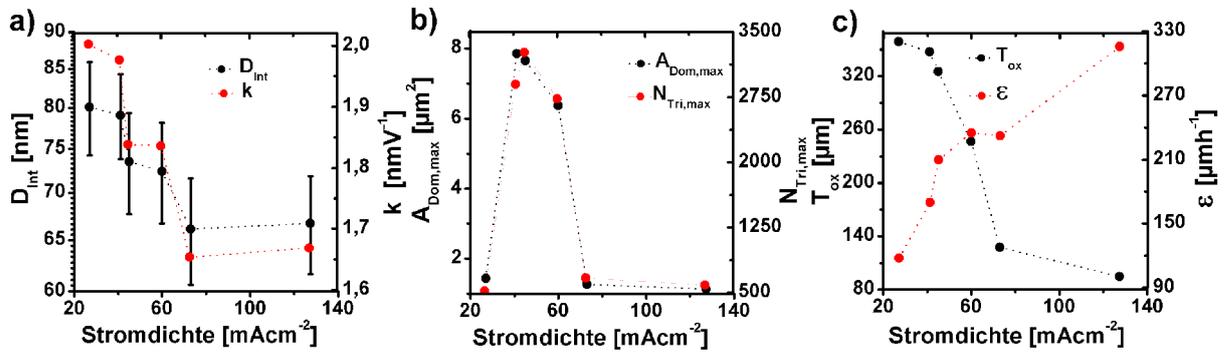


Abbildung 5.3: Strukturparameter in Abhängigkeit der Stromdichten ($U_T = 40$ V): a) D_{Int} und dazugehörige k , b) $A_{Dom,max}$ bzw. $N_{Tri,max}$ der größten abgebildeten Domäne und c) T_{Ox} und ϵ .

j [mAcm ⁻²]	Σ Poren	D_{Int} [nm]	σ [nm]	α [°]	σ [°]	k [nmV ⁻¹]	$A_{Dom,max}$ [μm^2]	T_{Ox} [μm]	τ [min]	ϵ [μmh^{-1}]	p [%]
127	13362	66,5	5,0	60,0	6,1	1,67	1,13	95,5	15	315,58	18,51
73	12604	66,0	5,5	60,2	6,6	1,65	1,26	127,5	30	232,05	17,10
60	10268	73,5	5,5	60,2	5,4	1,84	6,37	246,5	60	234,89	19,23
45	10311	73,5	6,0	60,1	5,3	1,84	7,64	325	90	209,75	19,87
41	8719	79,0	5,0	60,2	5,2	1,98	7,85	347,5	120	169,56	15,58
28	5016	80,0	6,0	60,2	5,6	2,00	1,44	358,5	180	117,56	11,95

Tabelle 5.1: Parameter der AAO-Porenstruktur in Abhängigkeit von j ($U_T = 40$ V modifizierte HA).

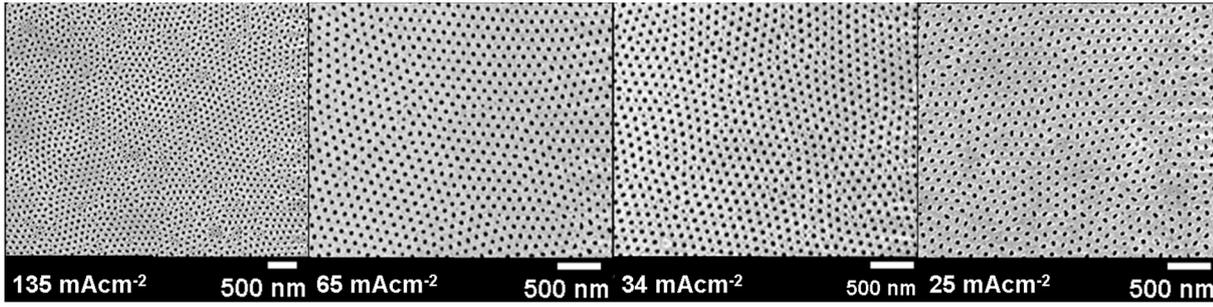


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen von geöffneten Rückseiten von AAO-Porenstruktur hergestellt durch modifizierte HA bei $U_T = 65$ V in Abhängigkeit von j .

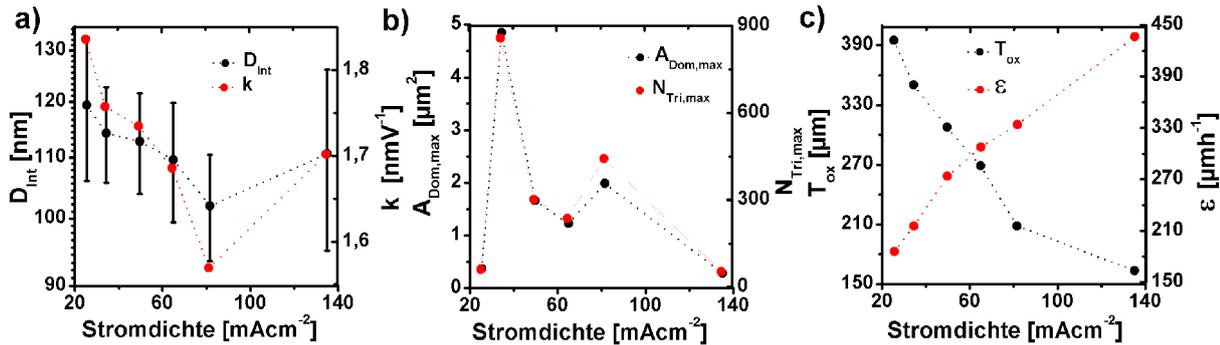


Abbildung 5.5: Strukturparameter in Abhängigkeit der Stromdichten ($U_T = 65$ V): a) D_{Int} und dazugehörige k , b) $A_{Dom,max}$ bzw. $N_{Tri,max}$ der größten abgebildeten Domäne und c) T_{Ox} und ϵ .

Für $U_T = 40$ V zeigt sich qualitativ eine gute Ordnung für alle festgestellten Beispiele. Ob sich D_{Int} oder der Ordnungsgrad mit j ändert, kann qualitativ nicht gesagt werden. Für $U_T = 65$ V ist dagegen klar erkennbar, dass für $j = 135$ mAcm⁻² die Porenstruktur kaum Ordnung aufweist. Für $j = 65$ mAcm⁻² und $j = 34$ mAcm⁻² ist die Porenordnung deutlich besser, verschlechtert sich aber wieder für $j = 25$ mAcm⁻². D_{Int} von $U_T = 65$ V ist größer als D_{Int} von $U_T = 40$ V. Das Oxid bei $U_T = 40$ V ist transparent und zeigt eine gelbgrüne Farbe deren Intensität mit t_T zunimmt. Bei $U_T = 65$ V entsteht hellgraues Oxid, welches nicht transparent ist. In Abbildung 5.3 und 5.5 sind dargestellt a) D_{Int} und

j [mAcm ⁻²]	Σ Poren	D_{Int} [nm]	σ [nm]	α [°]	σ [°]	k [nmV ⁻¹]	$A_{Dom,max}$ [μm ²]	T_{Ox} [μm]	τ [min]	ϵ [μmh ⁻¹]	p [%]
135	10783	110,5	15,5	61,1	11,6	1,70	0,28	163,5	15	436,65	17,24
81	5196	102,0	8,5	59,8	6,7	1,57	1,99	208,5	30	333,90	10,40
65	4267	109,5	10,0	60,4	7,1	1,69	1,23	269,0	45	307,62	13,64
50	4346	112,5	9,0	60,4	7,3	1,73	1,66	307,5	60	273,47	12,63
34	4676	114,0	8,5	60,4	6,0	1,76	4,85	350,0	90	215,46	17,01
25	3920	119,5	13,5	61,2	9,4	1,84	0,37	395,0	120	185,93	13,77

Tabelle 5.2: Parameter der AAO-Porenstruktur in Abhängigkeit von j ($U_T = 65$ V modifizierte HA).

k , b) $A_{Dom,max}$ und $N_{Tri,max}$ sowie c) T_{Ox} und ϵ in Abhängigkeit von j für $U_T = 40$ V bzw. $U_T = 65$ V. In den Tabellen 5.1 und 5.2 sind die ermittelten Werte für $U_T = 40$ V und $U_T = 65$ V in Abhängigkeit von j einzeln aufgeführt.

Bei der quantitativen Analyse der Porenstrukturen zeigt sich, dass D_{Int} indirekt proportional zu j ist. So steigt D_{Int} für $U_T = 40$ V von 66,5 nm ($\sigma = 5$ nm) für $j = 127$ mAcm⁻² auf 80 nm ($\sigma = 6$ nm) für $j = 27$ mAcm⁻². Die Proportionalitätskonstante k steigt von $k = 1,67$ nmV⁻¹ ($j = 127$ mAcm⁻²) auf $k = 2,00$ nmV⁻¹ ($j = 27$ mAcm⁻²).

Für $U_T = 65$ V ändert sich D_{Int} von 102 nm ($\sigma = 8,5$ nm) für $j = 81$ mAcm⁻² auf 114 nm ($\sigma = 8,5$ nm) für $j = 34$ mAcm⁻². Für $j = 135$ mAcm⁻² und $j = 25$ mAcm⁻² ergeben sich D_{Int} von 110,5 nm ($\sigma = 15,5$ nm) bzw. 119 nm ($\sigma = 13,5$ nm), allerdings zeigen die Porenstrukturen hier kaum Ordnung. Für $U_T = 65$ V scheint es also einen eingeschränkten Bereich von j zu geben, in dem ausreichend hohe Porenordnung auftritt. Für geordnete Porenstrukturen von $U_T = 65$ V ergeben sich $k = 1,57-1,76$ nmV⁻¹. So ist k für modifizierte HA, wie bei direkter HA, deutlich kleiner als für MA. Dies wurde auch für H₂C₂O₄, H₃PO₄ und H₄C₃O₄ gezeigt.[Lee06a][Li06][Lee07]

Bei der Berechnung der Fläche der größten identifizierten Domäne stellte sich ebenfalls heraus, dass ein optimales j existiert. Sowohl für $U_T = 40$ V als auch $U_T = 65$ V steigt die Domänengröße mit der Zeit an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab. So ist für $U_T = 40$ V und $j = 127$ mAcm⁻² $A_{Dom,max} = 1,13$ μm² und steigt bis $A_{Dom,max} = 7,85$ μm² für $j = 41$ mAcm⁻². Für $j = 27$ mAcm⁻², sinkt $A_{Dom,max}$ wieder auf einen Wert von 1,44 μm². Für $U_T = 65$ V ergibt sich ein ähnliches Bild. Im Stromdichtebereich für geordneten Porenwachstum steigt $A_{Dom,max}$ von 1,99 μm² für $j = 81$ mAcm⁻² auf 4,85 μm² für $j = 50$ mAcm⁻². Danach fällt $A_{Dom,max}$ wieder ab und erreicht für $j = 34$ mAcm⁻² einen Wert von 1,23 μm². Für $j = 135$ mAcm⁻² und $j = 25$ mAcm⁻² erreicht $A_{Dom,max}$ lediglich 0,28 μm² bzw. 0,37 μm².

Wie bereits für direkte HA, lässt sich für die modifizierte HA schließen, dass bei konstantem U_T auch j konstant gehalten werden muß, um D_{Int} und die Langreichweitenordnung konstant zu halten. Während dieses bei HA mit H₂C₂O₄ durch Zugabe von frischer Säure bei Erreichen eines bestimmten j -Bereiches erreicht werden kann, konnte dies für HA mit H₂SO₄ nicht realisiert werden.[Lee06a] Bei der Zugabe von verschiedenen Mengen bzw. Konzentrationen frischen Elektrolytes reagierte der Anodisationsprozess entweder gar nicht oder unkontrollierbar stark und nicht reproduzierbar.

AAO, dass mit modifizierter HA hergestellt wurde, weist ebenfalls deutlich höhere Wachstumsraten auf als MA-AAO. So erreicht AAO für $\tau = 15$ min und $U_T = 40$ V eine Oxiddicke $T_{Ox} = 95$ μm, die bis auf $T_{Ox} = 360$ μm für $\tau = 180$ min anwächst. Für $U_T = 65$ V ist $T_{Ox} = 155$ μm für $\tau = 15$ min und erreicht $T_{Ox} = 400$ μm für $\tau = 120$ min. Das

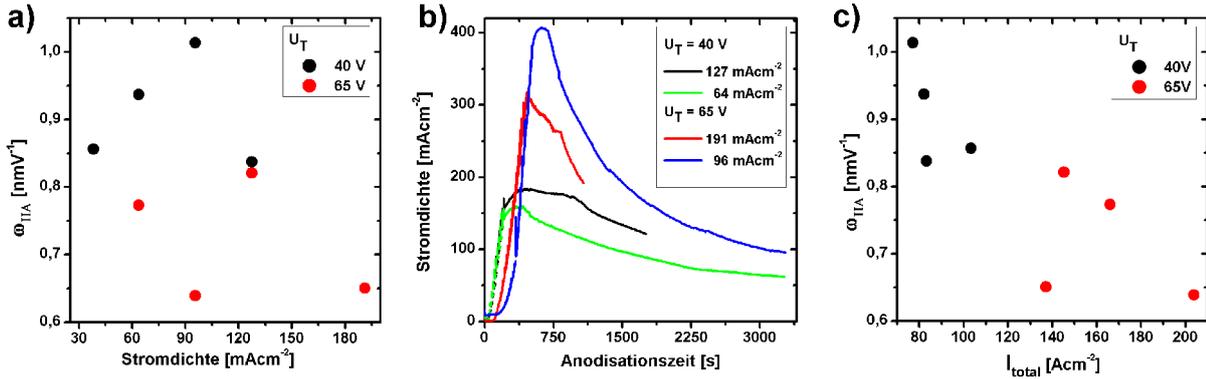


Abbildung 5.6: a) Dicke des Barriereoxides modifizierter HA in Abhängigkeit von U_T und j ; b) exemplarische Stromprofile für modifizierte HA-AAO und j bei Unterbrechung der Anodisation, an denen die Bestimmung der Barriereoxiddicke durchgeführt wurde; c) Dicke des Barriereoxides modifizierter HA in Abhängigkeit vom Integrals von j .

sind Wachstumsraten von $330 \mu\text{m h}^{-1}$ ($U_T = 40 \text{ V}$, 180 min) und $450 \mu\text{m h}^{-1}$ ($U_T = 65 \text{ V}$, 120 min).

Die Porosität p ist für modifizierte HA höher als für direkte HA und MA. Sie liegt bei $U_T = 40 \text{ V}$ zwischen 11,95 % für $j = 27 \text{ mAcm}^{-2}$ und 19,87 % für $j = 45 \text{ mAcm}^{-2}$ und bei geordneten Porenstrukturen für $U_T = 65 \text{ V}$ zwischen 10,40 % bei $j = 81 \text{ mAcm}^{-2}$ und 17,01 % $j = 34 \text{ mAcm}^{-2}$.

Für AAO modifizierter HA wurde mittels Reanodisation, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, die Dicke des Barriereoxides am Porenboden bestimmt. Abbildung 5.6a) zeigt ω_{HA} für $U_T = 40 \text{ V}$ und $U_T = 65 \text{ V}$. Das Barriereoxid wurde in Abhängigkeit von j bestimmt, d.h. die Anodisation wurde unterbrochen als $j = 38 \text{ mAcm}^{-2}$, 64 mAcm^{-2} , 96 mAcm^{-2} und 127 mAcm^{-2} für $U_T = 40 \text{ V}$ sowie $j = 64 \text{ mAcm}^{-2}$, 96 mAcm^{-2} , 127 mAcm^{-2} und 191 mAcm^{-2} für $U_T = 65 \text{ V}$ erreicht wurden.

Für $U_T = 40 \text{ V}$ ergibt sich ein mittleres ω_{HA} von $0,911 \text{ nmV}^{-1}$ ($d_B = 36 \text{ nm}$) und für $U_T = 65 \text{ V}$ ein mittleres ω_{HA} von $0,687 \text{ nmV}^{-1}$ ($d_B = 45 \text{ nm}$). Es zeigt sich wie für die direkte HA, dass ω_{HA} deutlich kleiner ist als $\omega_{MA} \approx 1,3 \text{ nmV}^{-1}$ und dass ω_{HA} für $U_T = 65 \text{ V}$ kleiner ist als für $U_T = 40 \text{ V}$. Allerdings ist eine Abhängigkeit von j nicht zu erkennen. Betrachtet man die Stromprofile der einzelnen Anodisationen sieht man, dass sich diese stark von einander unterscheiden. Exemplarische Beispiele sind in Abbildung 5.6b) zu sehen. Trägt man nun ω_{MA} in Abhängigkeit vom Summe von j auf, zeigt sich der Trend (Abbildung 5.6c), dass ω_{HA} mit Zunahme des Summe von j abnimmt. Das lässt vermuten, dass nicht nur die aktuellen Bedingungen die ω_{MA} bestimmen, sondern es auch von Bedeutung ist, welche Bedingungen (z.B. Maximalwert von j oder Abnahmegeschwindigkeit von j) im voraus auf die momentane Oxidbildung einwirkten. Für AAO, das durch modifizierte HA mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und H_3PO_4 hergestellt wurde, wurde ein ω_{HA} von

1,0 nmV⁻¹ bzw. 0,62-0,77 nmV⁻¹ angegeben.[Lee07]

5.1.2 Strukturelle Integrität der modifizierten HA-AAO

Im Vergleich zu AAO, welches durch direkte HA hergestellt wurde, konnte für AAO, welches durch modifizierte HA hergestellt wurde, ein stark reduziertes Auftreten der Rissbildung beobachtet werden. Abbildung 5.7a) und b) zeigen Aufnahmen von AAO mit einem optischen Mikroskop welche bei $U_T = 40$ V durch a) direkte HA und b) modifizierte HA hergestellt wurden. Die geringere Rissbildung in Abbildung 5.7b) im Vergleich zu Abbildung 5.7a) ist deutlich zu erkennen.

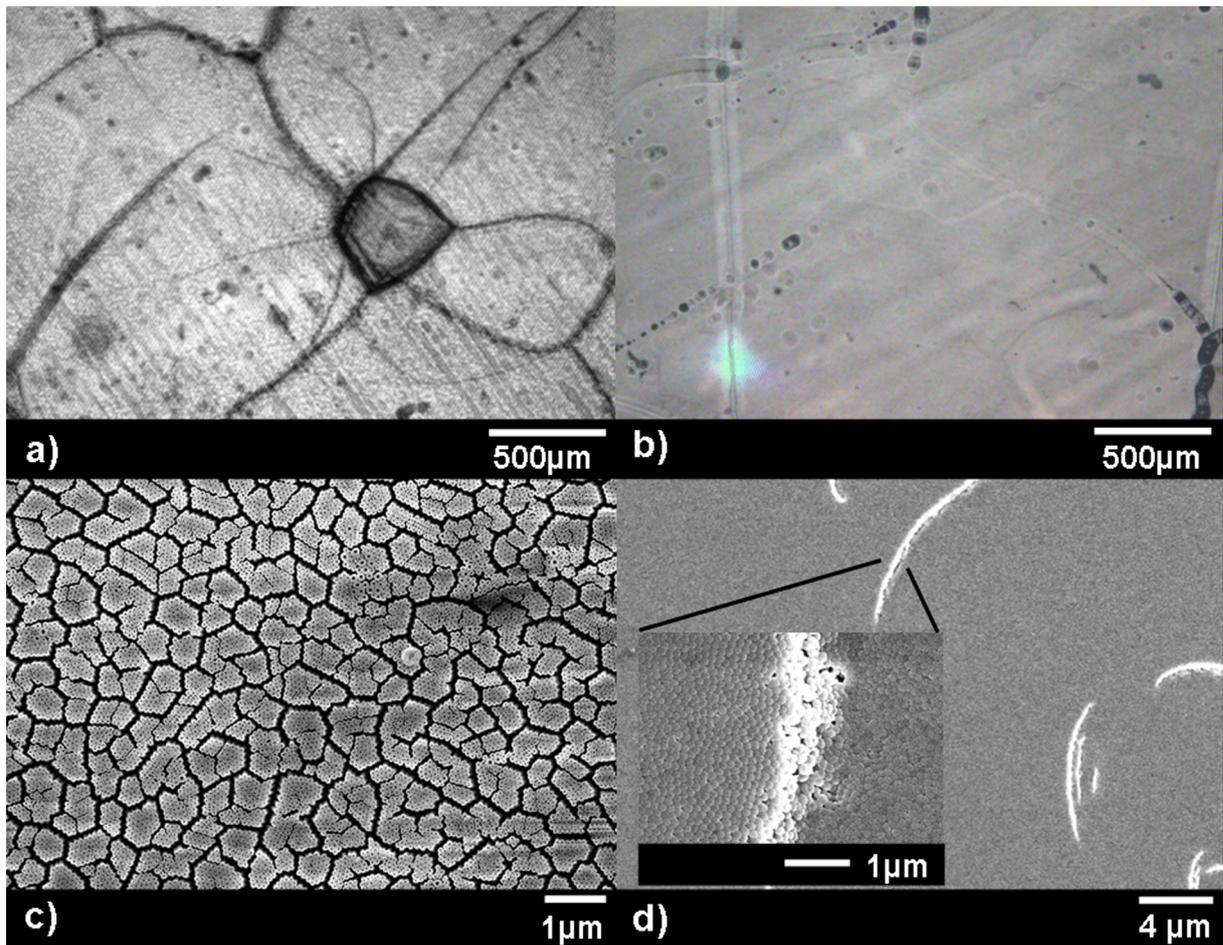


Abbildung 5.7: a) Lichtmikroskopaufnahme einer AAO-Membran direkter HA, b) Lichtmikroskopaufnahme einer AAO-Membran modifizierter HA, c) SEM-Aufnahme einer AAO-Porenstruktur direkter HA und d) SEM-Aufnahme einer AAO-Porenstruktur modifizierter HA.

Im Parameterbereich geordneter Porenstrukturen konnte Rissbildung entlang der Zellgrenzen nicht beobachtet werden. Allerdings zeigt AAO, welches durch modifizierte HA bei $U_T = 65$ V hergestellt wurde, wellige Verformungen im Größenbereich einiger μm über

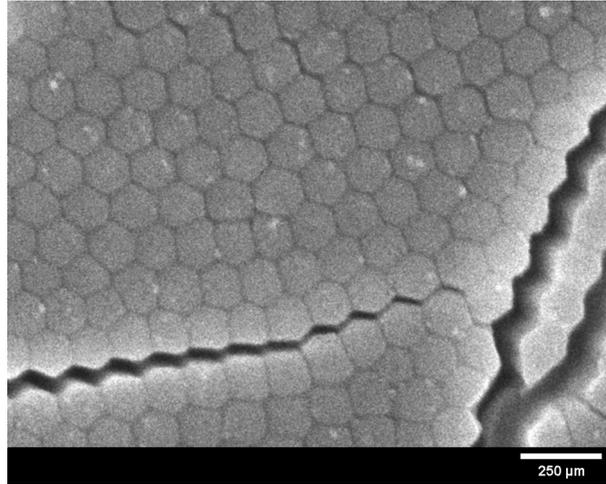


Abbildung 5.8: Risse entlang der Zellgrenzen in AAO-Porenstruktur modifizierter HA mit $U_T = 100$ V.

die gesamte Probenoberfläche, hervorgerufen durch plastische Verformungen des AAO und des darunter liegenden Al-Substrates. Abbildung 5.7 zeigt REM-Aufnahmen von AAO, welches bei $U_T = 65$ V durch c) direkte HA und d) modifizierter HA hergestellt wurde. In Abbildung 5.7c) ist Rissbildung in direkten HA-AAO entlang der Zellgrenzen zu sehen. Dagegen findet man in modifizierten HA-AAO (Abbildung 5.7d)) plastische Deformation, welches zu lokalem Verlust der Porenordnung führt. Als Ursache dieser Verformungen wird eine hohe lokale Wärmeentwicklung angenommen, die zu einer stärkeren lokalen thermischen Ausdehnung des Oxides und Al führt als in der Umgebung, wodurch Oxid und Al gezwungen sind, sich aufzuwellen. Wurde die modifizierte HA bei Temperaturen unter $-1,5^\circ\text{C}$ durchgeführt, kam es zu einer starken Abnahme von j , nachdem die maximale j durchschritten wurde, da der Elektrolyt einfrore und die Reaktion zum Erliegen kam.

Die Verminderung der Rissbildung könnte dadurch erklärt werden, dass der gesamte modifizierte HA-Prozess spannungskontrolliert stattfindet. Bei direkter HA ist das Oxid vor allem zu Beginn des Prozesses, wenn es noch dünn ist, einem konstant hohen j und damit einhergehenden hohen Druck- und Zugspannungen ausgesetzt. Dagegen beginnt modifizierte HA unter MA-Bedingungen, unter denen sich so ein dünner stabiler Oxidfilm ausbilden kann, der sich durch die kontrollierte Erhöhung von U weiter aufbauen kann. Beim Erreichen von U_T treten auch bei der modifizierten HA hohe j auf, allerdings für wesentlich kürzere Zeitabschnitte. Das Oxid, welches zu diesem Zeitpunkt bereits entstanden ist, kann den nun auftretenden Druck- und Zugspannungen besser standhalten als im Falle von direkter HA.

Die strukturelle Qualität des AAO aus modifizierter HA hängt stark von dem entstehenden j und der Wärmeproduktion während des modifizierten HA-Prozess ab. AAO der

modifizierten HA, das mit $U_T \geq 75$ V hergestellt wurde, gingen einher mit einem starken Anstieg von j und vermehrter Ausbildung von Rissen und plastischer Verformung des AAO und des Al-Substrates. In Abbildung 5.8 ist AAO zu sehen, welches mit modifizierter HA bei $U_T = 100$ V hergestellt wurde. Man sieht, dass sich Risse entlang der Zellgrenzen ausgebildet haben. Es ist wahrscheinlich, dass hier die Entstehung eines sehr hohen \vec{E} und das Freiwerden von sehr viel Wärme, die trotz der Kühlung der elektrochemischen Zelle auf $-1,5^\circ\text{C}$ nicht mehr ausreichend von der Reaktionsfront abgeführt werden konnte, zu so hoher thermischer Belastung sowie Druck- und Zugspannungen im Oxid führten, dass die beschriebenen strukturellen Defekte verursacht wurden.

5.2 Einfluss der Substratdicke

Um den Einfluss des Al-Substrates auf die Ausbildung von Dehnungsrissen zu untersuchen, wurde für die modifizierte HA neben der allgemein benutzten $500\ \mu\text{m}$ dicken Al-Substraten auch Al-Substraten mit Dicken von $250\ \mu\text{m}$ und $1000\ \mu\text{m}$ verwandt. Die Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen AAO-Membrane, die durch modifizierte HA bei $U_T = 40$ V bzw. $U_T = 65$ V hergestellt wurden. Nach der Anodisation wurde das Al-Substrat selektiv entfernt.

Für modifizierte HA mit $U_T = 40$ V (Abbildung 5.9) zeigt sich bei einer Al-Substratdicke von $250\ \mu\text{m}$, keine Rissbildung. Wird die Substratdicke auf $500\ \mu\text{m}$ erhöht, tritt vereinzelt Rissbildung auf, die allerdings geringer ist als für direkte HA (Abbildung 4.3). Bei Substratdicken von $1000\ \mu\text{m}$ ist die Rissbildung signifikant und kleinverzweigt. Für modifizierte HA mit $U_T = 65$ V (Abbildung 5.10) ist für alle drei Substratdicken keine Rissbildung auszumachen.

Diese Beobachtungen können wie folgt erklärt werden: Je mehr sich das Verhältnis zwischen AAO und Al zu Gunsten des Oxides verschiebt, desto mehr Einfluss bekommt $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ auf die Gesamtausdehnung. Das AAO kann so der Ausdehnung des Al-Substrates entgegenwirken. Neben der Wärmeausdehnung ist ebenfalls ξ von Bedeutung. So wurde für $U_T = 40$ V ein mittleres $\xi = 2,6$ und für $U_T = 65$ V ein mittleres $\xi = 3,7$ ermittelt. Es entsteht also bei modifizierter HA im Vergleich zu direkter HA mehr AAO pro verbrauchtes Al, welches der Ausdehnung des Al entgegenwirken kann.

Wie oben gezeigt, beobachtet man bei $U_T = 40$ V modifizierter HA unter Verwendung eines $250\ \mu\text{m}$ dicken Oxides keine Rissbildung. Dafür ist das Al-Substrat nach der Anodisation deutlich deformiert (Abbildung 5.11). Eine Deformation des Al-Substrates mit Dicken von $500\ \mu\text{m}$ und $1000\ \mu\text{m}$ wurde nicht beobachtet. Bei modifizierter HA mit $U_T = 65$ V entsteht ein dickeres Oxid als bei $U_T = 40$ V und auch ξ ist deutlich höher.

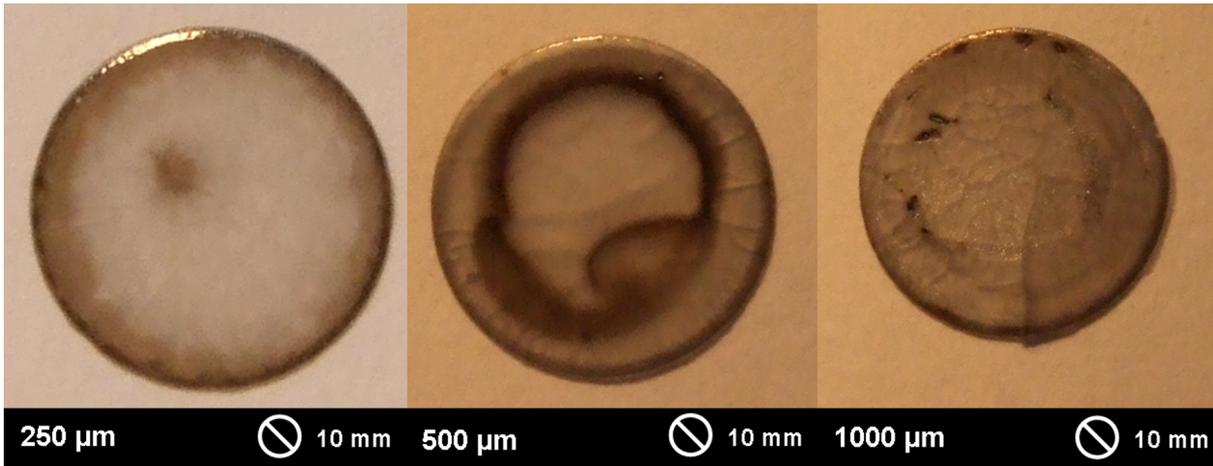


Abbildung 5.9: AAO-Membrane modifizierter HA ($U_T = 40 \text{ V}$) für Substratdicken mit 250 μm , 500 μm und 1000 μm .

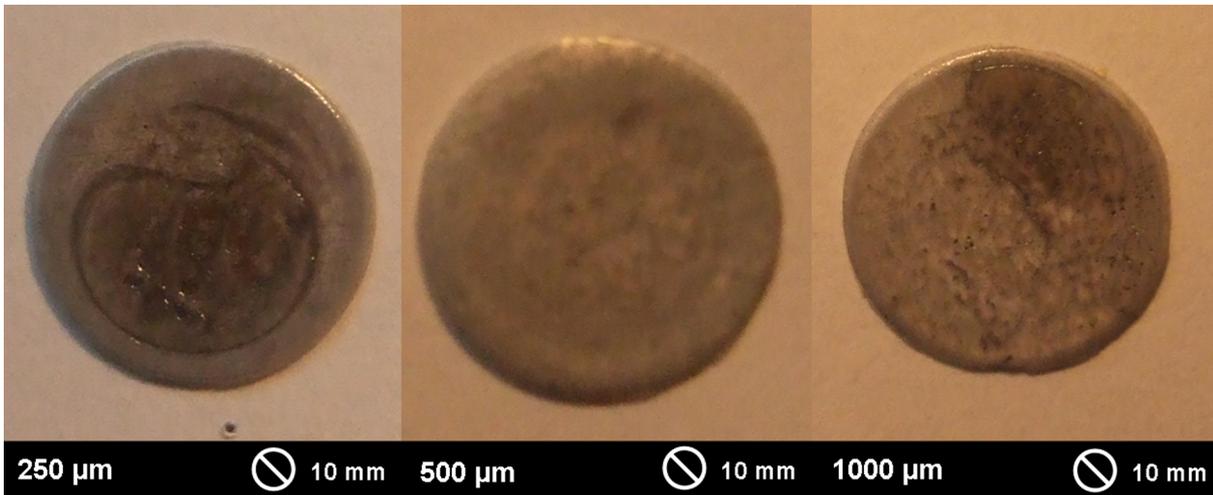


Abbildung 5.10: AAO-Membrane modifizierter HA ($U_T = 65 \text{ V}$) für Substratdicken mit 250 μm , 500 μm und 1000 μm .

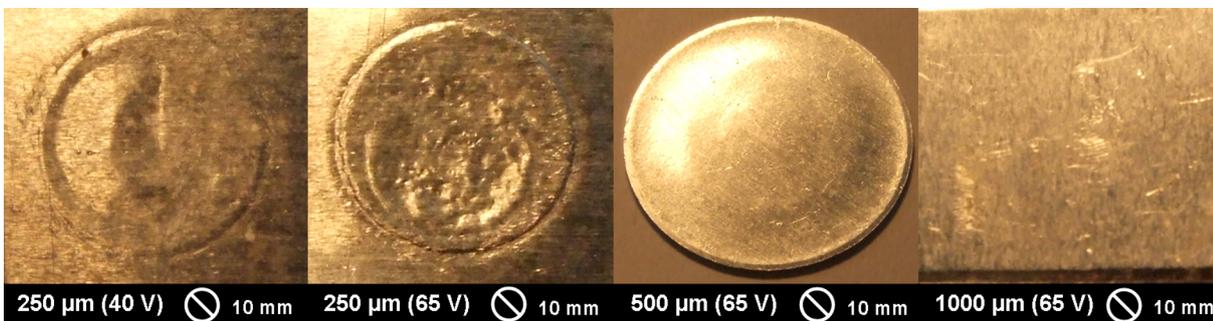


Abbildung 5.11: Al-Substrate nach modifizierter HA mit $U_T = 40 \text{ V}$ und $U_T = 65 \text{ V}$.

Betrachtet man ein $250\ \mu\text{m}$ dickes Oxid nach der Anodisation (Abbildung 5.11), ist hier auch die Deformation wesentlich prägnanter. Für Substratdicken von $500\ \mu\text{m}$ ist immerhin noch eine Wölbung des Substrates zu beobachten. Für $1000\ \mu\text{m}$ Oxiddicke kann eine Deformation des Substrates nicht mehr beobachtet werden, dennoch konnte das AAO der Ausdehnung des Substrates so weit entgegenwirken, dass keine Rissbildung entsteht.

Ein weiterer Faktor, der berücksichtigt werden muss, ist, wenn U_T bei der modifizierten HA erreicht wird, ist das AAO bei $U_T = 40\ \text{V}$ dünner als bei $U_T = 65\ \text{V}$, d.h. wenn j und somit die Temperaturen noch hoch sind, kann ersteres der Wärmeausdehnung des Substrates weniger entgegenwirken als letzteres. AAO, das bei modifizierter HA mit $U_T = 40\ \text{V}$ hergestellt wird, wird also hinsichtlich der Substrat- und Oxidausdehnung unter ungünstigeren Bedingungen hergestellt als AAO bei modifizierter HA mit $U_T = 65\ \text{V}$.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die modifizierte HA mit H_2SO_4 beschrieben und die Abhängigkeit der Strukturparameter der entstandenen AAO von den Prozessbedingungen diskutiert. Der Prozess wurde soweit verändert, dass über die gesamte Anodisation potentiostatische Bedingungen aufrechterhalten werden können.

Für modifizierte HA zeigt sich, dass wie für direkte HA mit H_2SO_4 mit abnehmender j der mittlere Porenabstand zunimmt. Für die modifizierte HA gibt es einen optimalen Bereich für j , in dem Porenordnung auftritt und bei dem $A_{Dom,max}$ ein Maximum erreicht.

Wie auch für direkte HA gefunden, sind die Änderung der Dicke des Barriereoxid und die Proportionalitätskonstante der Porenstrukturen kleiner als bei MA.

AAO, das durch modifizierte HA hergestellt wurde, ist mechanisch deutlich stabiler als AAO, das durch direkte HA hergestellt wurde. Mikroskopische Querrisse und Risse entlang der Zellgrenzen konnten für Bedingungen geordneter Porenstrukturen und $U_T < 70\ \text{V}$ nicht beobachtet werden. Allerdings kommt es bei modifizierter HA mit $U_T \geq 65\ \text{V}$ zu welliger Deformation von AAO und Al, welches zu einem lokalen Verlust der Porenordnung führt. Durch eine geeignete Wahl der Dicke des Al-Substrats konnten Dehnungsrisse im AAO vermieden werden.

Kapitel 6

Oszillation des Porendurchmessers

In diesem Kapitel wird das Phänomen der Oszillation von Porendurchmessern beschrieben, das bei der HA mit H_2SO_4 auftritt und zum ersten Mal im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde.

6.1 Oszillierende Porendurchmessers in AAO direkter HA

Poröses AAO, das in einem Spannungsbereich von $U = 27\text{-}32$ V entstanden ist, zeigt periodische Oszillationen des Porendurchmessers.[Sch08] Wie schon in Kapitel 3.2 erwähnt, zeigt das Spannungsprofil der direkten HA in diesem Bereich eine Schulter. In Abbildung 6.1 sind TEM-Aufnahmen von Querschnitten verschiedener HA-AAO zu sehen. Abbildung 6.1 zeigt dabei eine Wellenlänge der Oszillation von ca. 150 nm. Außerdem zeigt sich über den gesamten Bereich, dass sich die Durchmesseroszillation zwischen den einzelnen Poren in Phase befindet.

Wie in Kapitel 3.1.4 erwähnt, bestimmt j die Dauer des galvanostatischen Modus. Je kleiner j , desto langsamer der Anstieg von U bis zum Erreichen von U_T und dem Übergang zum potentiostatischen Modus. Somit bestimmt j auch, wie lange U im Bereich $U = 27\text{-}32$ V ansteigt. Je länger dieser Zeitabschnitt, desto länger auch der Abschnitt der oszillierenden Poren, wie die TEM-Untersuchungen zeigten. So zeigt z.B. Abbildung 6.2 eine HA-AAO, die mit $j = 200$ mAcm^{-2} unter galvanostatischen Bedingungen hergestellt wurde. Die Länge der Oszillationen aufweisenden Porensegmente beträgt hier ca. $8,73$ μm . Für HA-AAO, die mit $j \geq 750$ mAcm^{-2} hergestellt wurden, werden keine Porenoszillationen gefunden. Hier wird dafür der Spannungsanstieg so groß, dass sich die Schulter im Bereich $U = 27\text{-}32$ V nicht mehr ausbildet.

Weiterhin bemerkenswert ist, dass die Oszillation bei allen Poren zur gleichen Zeit einsetzt und wieder abbricht. Das läßt darauf schließen, dass die Oszillationen miteinander

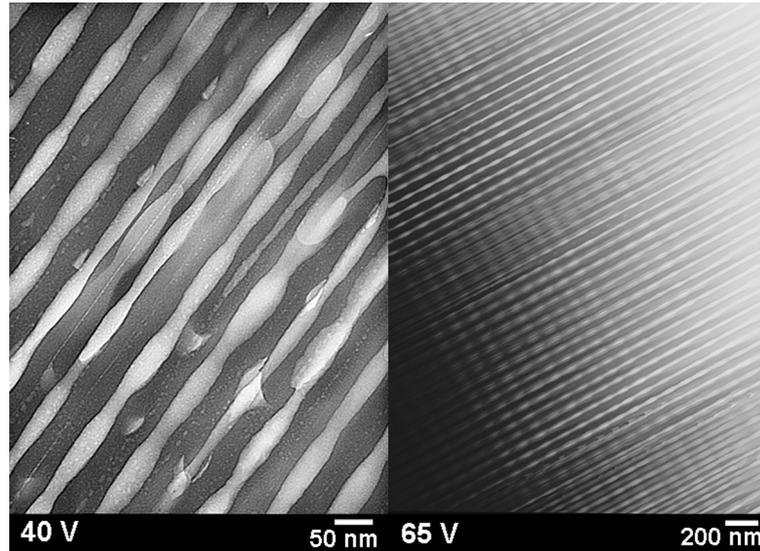


Abbildung 6.1: Poren mit Oszillation im Durchmesser die bei direkter HA mit $j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$ entstehen a) $U_T = 40 \text{ V}$ b) $U_T = 65 \text{ V}$.

gekoppelt sind.

Abbildung 6.3 zeigt ein U-Profil für $U_T = 40 \text{ V}$ bei $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ und $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$. Deutlich zu sehen ist die Schulter bei $U = 27\text{-}32 \text{ V}$ für $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$, welche für $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$ nicht auftritt. Dagegen zeigt U schon vorher einen starken Anstieg. Offensichtlich ist, dass die Bildung der Oszillationen mit dem Übergang von MA-Bedingungen zu HA-Bedingungen einhergehen, dennoch ist bis jetzt der Mechanismus, der zu dieser Porenform führt, nicht verstanden.

Periodische Oszillation wird auch bei Anodisation von Silizium unter hohen elektrischen Feldern beobachtet. So kann während potentiostatischer Anodisation periodische Oszillation im Stromprofil und bei galvanostatischer Anodisation im Spannungsprofil beobachtet werden. Um dieses Phänomen erklären zu können, wurden verschiedene Modelle von Föll, Lehmann, Lewerenz und Chazaviel aufgestellt [Sch04]. Das Modell von Lehmann führt die Oszillation auf eine Änderung der Oxideigenschaften während der Anodisation zurück.[Leh96] So schlägt er für die galvanostatische Anodisation mit fluorhaltigem Elektrolyten folgenden Vorgang vor: Unter dem Einfluss einer hohen Feldstärke \vec{E} entsteht ein sehr kompaktes Oxid, dessen Auflösungsrate niedriger ist als dessen Bildungsrate. Dieses Oxid wird rasch aufgebaut, dabei steigt U , bis nicht mehr genügend Ladung fließen kann, um kompaktes Oxid zu bilden. Nun wird das Oxid in ein weniger kompaktes Oxid umgebaut, welches durchlässiger für den Ladungsfluss und dessen Auflösungsrate niedriger ist als dessen Bildungsrate. Dieses Oxid kann schneller abgebaut werden. Dadurch kommt es zu einem Abfall von U . Es kann wieder mehr Ladung fließen, wodurch sich \vec{E} wieder

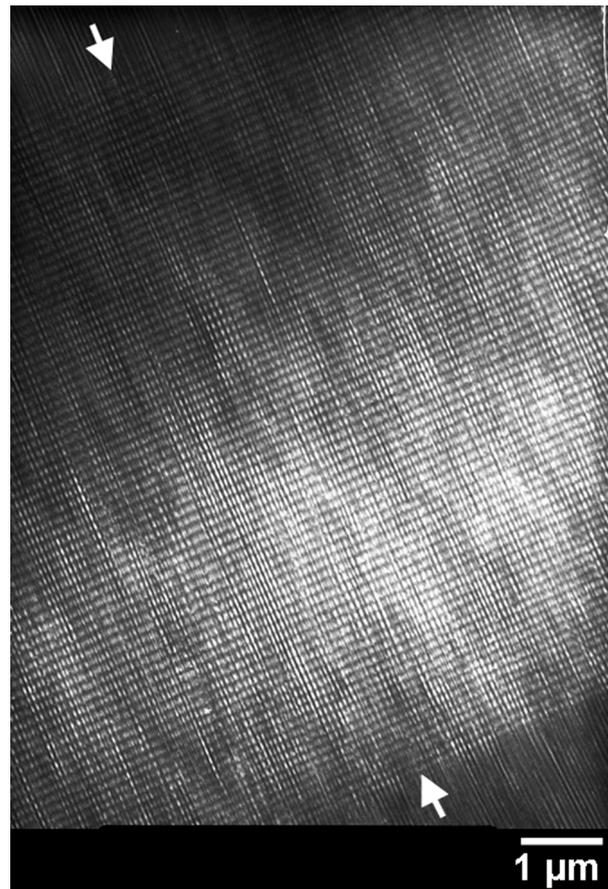


Abbildung 6.2: Poren mit Oszillation im Durchmesser die bei direkter HA mit $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ entstehen ($U_T = 65 \text{ V}$).

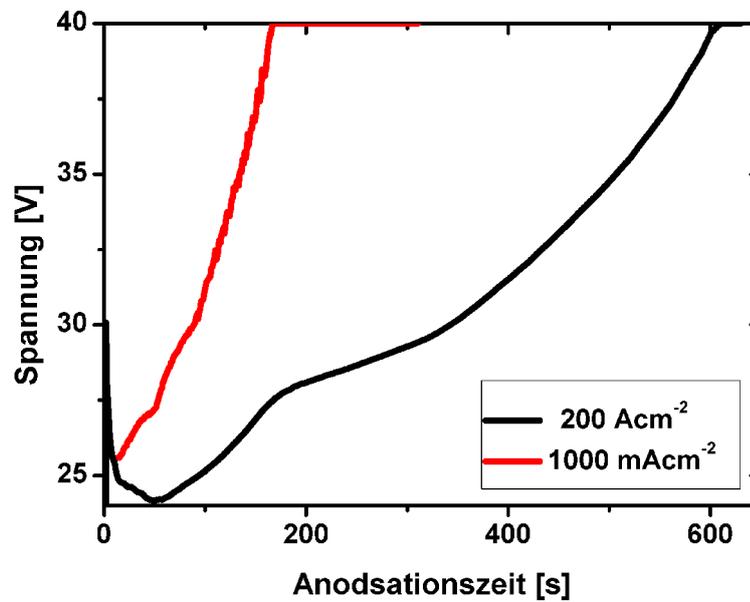


Abbildung 6.3: Spannungsverlauf für $U_T = 40 \text{ V}$ mit $j = 200 \text{ mAcm}^{-2}$ und $j = 1000 \text{ mAcm}^{-2}$.

erhöht und kompaktes Oxid gebildet werden kann. Der Prozess beginnt wieder von neuem und verursacht das beobachtete oszillierende Verhalten von U .

Überträgt man dieses Modell auf die Bildung von porösem AAO, könnte man die Ausbildung von oszillierenden Poren auf die Bildung von Oxid mit unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich der Auflösungs- und Bildungsrate zurückführen. So könnte in Bereichen mit minimalen Porendurchmessern kompaktes Oxid mit niedriger Auflösungsrate und in Bereichen maximaler Porendurchmessern durchlässigeres Oxid mit hoher Auflösungsrate entstehen. Da die Änderung des Porendurchmessers eine Änderung von \vec{E} an den Porenböden verursacht, müsste es unter galvanostatischen Bedingungen zu einer oszillierenden Änderung von U kommen. Zieht man Abbildung 6.2 mit einem oszillierten Porenabschnitt von $8,5 \mu\text{m}$ heran und einer Dauer zum Durchschreiten der U -Schulter von ca. 150 s, in dem dieser Abschnitt bei 200 mAcm^{-2} gebildet wird (Abbildung 6.3), so ergibt sich eine Wachstumsgeschwindigkeit von 57 nms^{-1} . Während der Anodisation wird ein Messwert pro Sekunde aufgenommen. Da die Wellenlänge der Oszillation ca. 150 nm ist, ergibt sich daraus, dass während der Entstehung einer Wellenlänge 2,6 Messwerte aufgenommen werden. Wenn die Auflösung der Messgeräte fein genug ist, kann diese Oszillation der Spannung erfasst werden (Nyquist-Shannon-Abtasttheorem). Die Auflösungsrate des verwendeten Keithley 2430 ist mit 2,5 mV angegeben und wird als ausreichend betrachtet, mögliche Oszillationen sichtbar zu machen. Allerdings können Oszillationen im Spannungsprofil nicht beobachtet werden.

6.2 Oszillierende Porendurchmessers in AAO modifizierter HA

Abbildung 6.4 zeigt einen SEM-Querschnitt einer AAO, die mittels modifizierter HA ($U_T = 65 \text{ V}$) hergestellt wurde. Man sieht Poren, die teilweise durch das Porenzentrum, teilweise entlang der Zellgrenzen gebrochen sind. Die Wachstumsrichtung der Poren ist durch den weißen Pfeil im Bild gekennzeichnet. Die senkrecht zur Wachstumsrichtung verlaufende Schraffierung deutet darauf hin, dass auch während der modifizierten HA oszillierendes Porenwachstum auftritt. Der Gesamtbereich der Oszillation hat eine Länge von ca. $6,5 \mu\text{m}$ und tritt in unmittelbarer Nähe zur Oxidoberseite auf. Das lässt vermuten, dass das oszillierende Porenwachstum während des kontrollierten U -Anstieges auftritt. Oszillierendes Porenwachstum tritt also nicht nur unter galvanostatischen Bedingungen, sondern auch unter potentiostatischen Bedingungen auf. Die Wellenlänge der Oszillation ist mit ca. 120 nm etwas kürzer als für direkte HA.

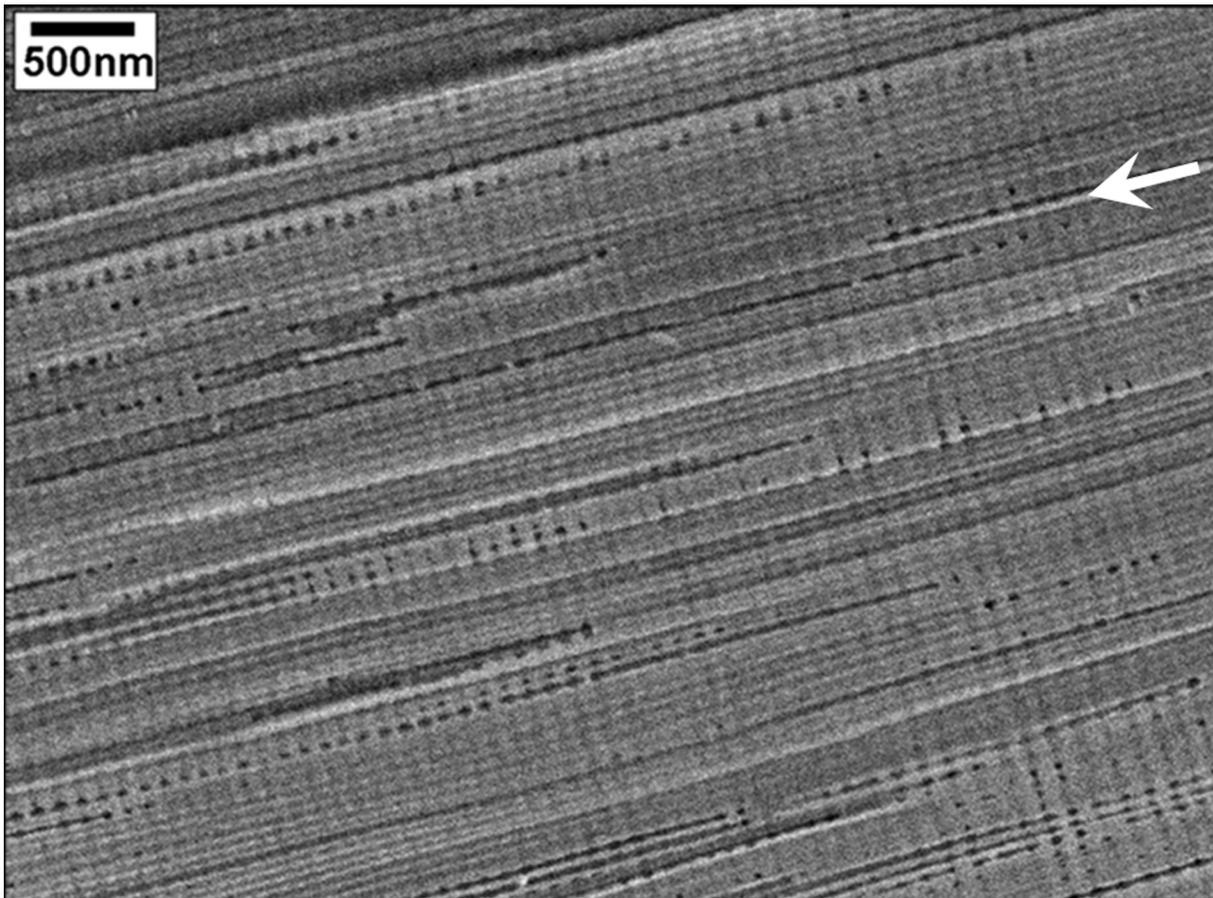


Abbildung 6.4: SEM-Querschnitt eines Porenabschnittes in AAO hergestellt durch modifizierte HA ($U_T = 65$ V); der Pfeil symbolisiert die Wachstumsrichtung des AAO.

6.3 Zusammenfassung

Oszillationen des Porendurchmessers in AAO konnten sowohl für direkte HA als auch für modifizierte HA beobachtet werden. Die Oszillation der einzelnen Poren ist in Phase und hat eine Wellenlänge von 120-150 nm. Für direkte HA konnte beobachtet werden, dass die Länge des Abschnittes in dem die Oszillation auftritt, umgekehrt proportional zu j ist.

Diese Oszillationen können nicht mit dem Lehmannschen Modell der Oszillationen während der anodischen Oxidation von Silizium beschrieben werden.

Kapitel 7

Anwendung der harte Anodisation mit H_2SO_4

In diesem Kapitel soll kurz ein Ausblick gegeben werden, wie die Eigenschaften von HA-AAO, das unter der Verwendung von H_2SO_4 als Elektrolyten hergestellt wird, genutzt werden können, um AAO-Strukturen gezielt zu entwerfen.

7.1 Gezieltes Strukturdesign von AAO

Auf Grund der strukturellen Defekte und der unzureichenden Kontrollierbarkeit der strukturellen Parameter (z.B. D_{Int}) ist die Nutzung der HA-AAO für nanotechnologische Anwendungen stark eingeschränkt. In Zusammenarbeit mit Dr. Woo Lee konnte die H_2SO_4 -HA allerdings für das gezielte Strukturdesign von AAO basierend auf gepulster Anodisation verwendet werden.[Lee08]

Die gepulste Anodisation wurde für die industrielle Herstellung von AAO entwickelt. Durch sie ist es möglich, hartes und dickes AAO bei Raumtemperatur herzustellen. Dabei kann zwischen potentiostatisch gepulster und galvanostatisch gepulster Anodisation unterschieden werden. Je nach Elektrolyt und Prozess werden verschiedene Pulsformen für die Anodisation verwendet. Diese haben dabei die Gemeinsamkeit, dass sich Pulse hoher Spannung bzw. Stromdichte mit Phasen niedriger Spannung bzw. Stromdichte periodisch abwechseln.[Yok82][Ras94] Während in den Phasen hoher Spannung bzw. Stromdichte Oxid aufgebaut wird, kann in Phasen niedriger Spannung bzw. Stromdichte Wärme besser abgeführt und dadurch Kühlleistung eingespart werden. Ein weiterer Vorteil der gepulsten Anodisation ist, dass als Substrat Al-Legierungen mit Anteilen von Mg, Si und Cu verwendet werden können, bei denen unter herkömmlichen Anodisationsverfahren so genanntes Pitting auftritt. Unter Pitting versteht man den direkten Angriff des Elektrolyten auf die Al-Oberfläche, ohne Ausbildung einer Oxidschicht, es entsteht Lochfraß. Die

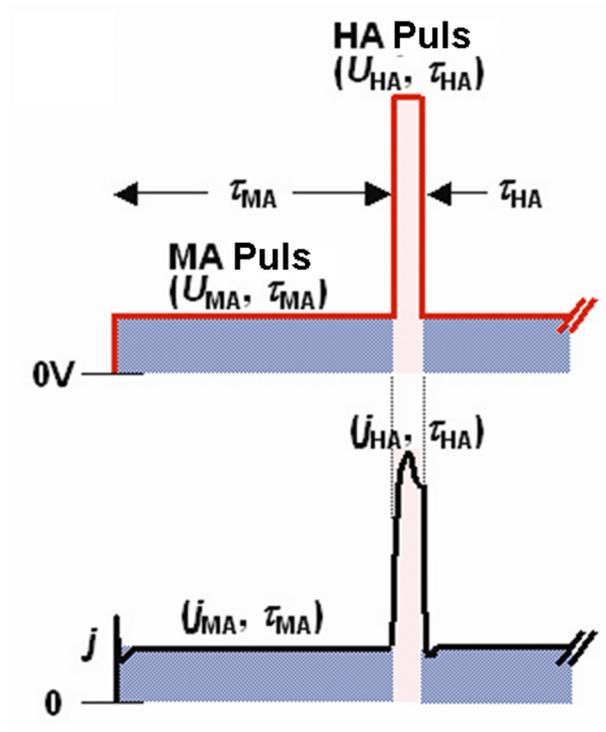


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung einer Pulssequenz bestehend aus einem MA-Puls und einem HA-Puls.

Prozessführung der gepulsten Anodisation ist kostengünstiger als die ungepulste HA.

Für die Herstellung gezielt gestaltetes AAO wurden potentiostatische Pulssequenzen, bestehend aus Pulsen niedriger Spannungen, unter denen MA-Bedingungen erfüllt werden, gefolgt von Pulsen hoher Spannung mit HA-Bedingungen verwendet. Zu beachten ist hierbei, dass die Pulsparameter wie die U und Pulsdauer (τ) für die MA-Pulse (U_{MA}, τ_{MA}) und HA-Pulse (U_{HA}, τ_{HA}) so gewählt werden, dass die resultierenden D_{Int} zusammenpassen. Ist dies nicht der Fall, entstehen ungeordnete und verzweigte Poren.

Abbildung 7.1 zeigt eine schematische Darstellung eines typischer Spannungs- und Stromdichteprofiles während einer Pulssequenz. Für den MA-Puls ist U niedrig; j durchläuft nach der Initialisierungsphase ein Minimum, steigt wieder an und verläuft konstant auf niedrigem Niveau. Während des HA-Pulses ist U höher; j zeigt nach der Initialisierung einen steilen Anstieg auf ein Maximum und fällt dann exponentiell ab.

In Abbildung 7.2 ist eine SEM-Aufnahme des Querschnitts einer AAO zu sehen, die mit gepulster HA unter der Verwendung von H_2SO_4 hergestellt wurde. Dabei wurde mit $U_{MA} = 25 V$ und $\tau_{MA} = 120 s$ für die MA-Pulse und $U_{HA} = 35 V$ und $\tau_{HA} = 0,5 s$ für HA-Pulse gearbeitet. Auf Grund der Wachstumsrate für HA-AAO können für HA-Pulse wesentlich niedrigere τ_{HA} verwendet werden. Das unterschiedlichen Bruchverhaltens von HA-AAO und MA-AAO macht die jeweiligen Schichten deutlich voneinander unter-

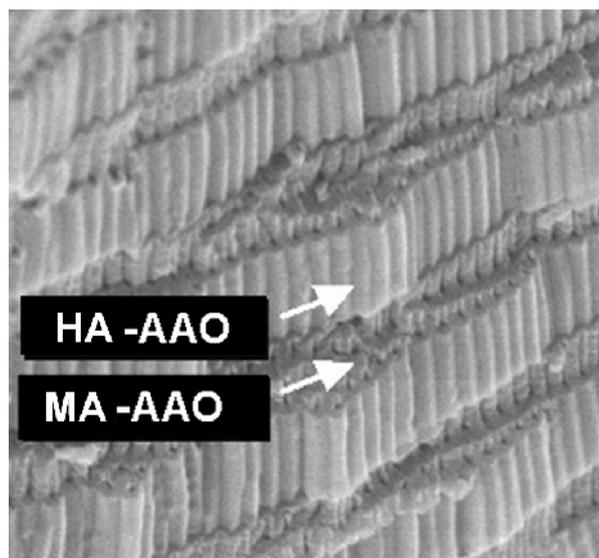


Abbildung 7.2: SEM-Querschnitt einer AAO die durch gepulste Anodisation hergestellt wurde.

scheidbar. So zeigt AAO, welche unter MA-Pulsen entstanden ist, Bruchbildung durch das Porenzentrum, während AAO, welches unter HA-Pulsen entstanden ist, Bruchbildung entlang der Zellgrenzen aufweist. Auf Grund der höheren Porosität von HA-AAO im Vergleich zu MA-AAO unter Verwendung von H_2SO_4 entstehen dabei Poren mit modulierten Porendurchmessern. Diese Besonderheit kann durch eine zusätzliche chemische Ätzung der Poren in 5wt% H_3PO_4 verstärkt werden. Da HA-AAO mehr Verunreinigungen im Oxid aufweist, löst es sich schneller auf, wodurch sich die Unterschiede in den Porendurchmessern vergrößern. Dieser Vorgang kann soweit fortgesetzt werden, bis die Schichten, die unter HA-Pulsen gebildet wurden, vollständig aufgelöst sind und freistehende MA-Plättchen, wie in Abbildung 7.3a) zu sehen, mit definierter Dicke entstehen. Die Herstellung definierter AAO-Membranen mit solchen geringen Dicken ist durch konventionelle Methoden nur mit sehr hohem Aufwand realisierbar.

Die Infiltration von Polymeren in gepulstes AAO ermöglicht die Herstellung von dreidimensionalen Polymer/AAO-Verbunden. Dabei wird das so hergestellte AAO mit einer Polymerschmelze (z.B. Polystyrol, PS) benetzt und danach die HA-Schichten chemisch durch 5wt% H_3PO_4 weggeätzt. [Ste02] Es entstehen MA-Plättchen, die durch Polymerstäbchen getragen werden. In Abbildung 7.3b) ist der Querschnitt solcher MA-Plättchen zu sehen, die durch PS-Stäbchen getragen werden. Eine schematische Darstellung dieser Struktur ist ergänzend in Abbildung 7.3c) gezeigt. Diese Proben zeigen Interferenzeffekte im Bereich des sichtbaren Lichtes durch den periodischen Wechsel der Dielektrizitätskonstante von AAO und PS. Es ist anzunehmen, dass diese Methode dahingehend weiterentwickelt werden kann, um dreidimensionale photonische Strukturen zu verwirklichen (Abbildung

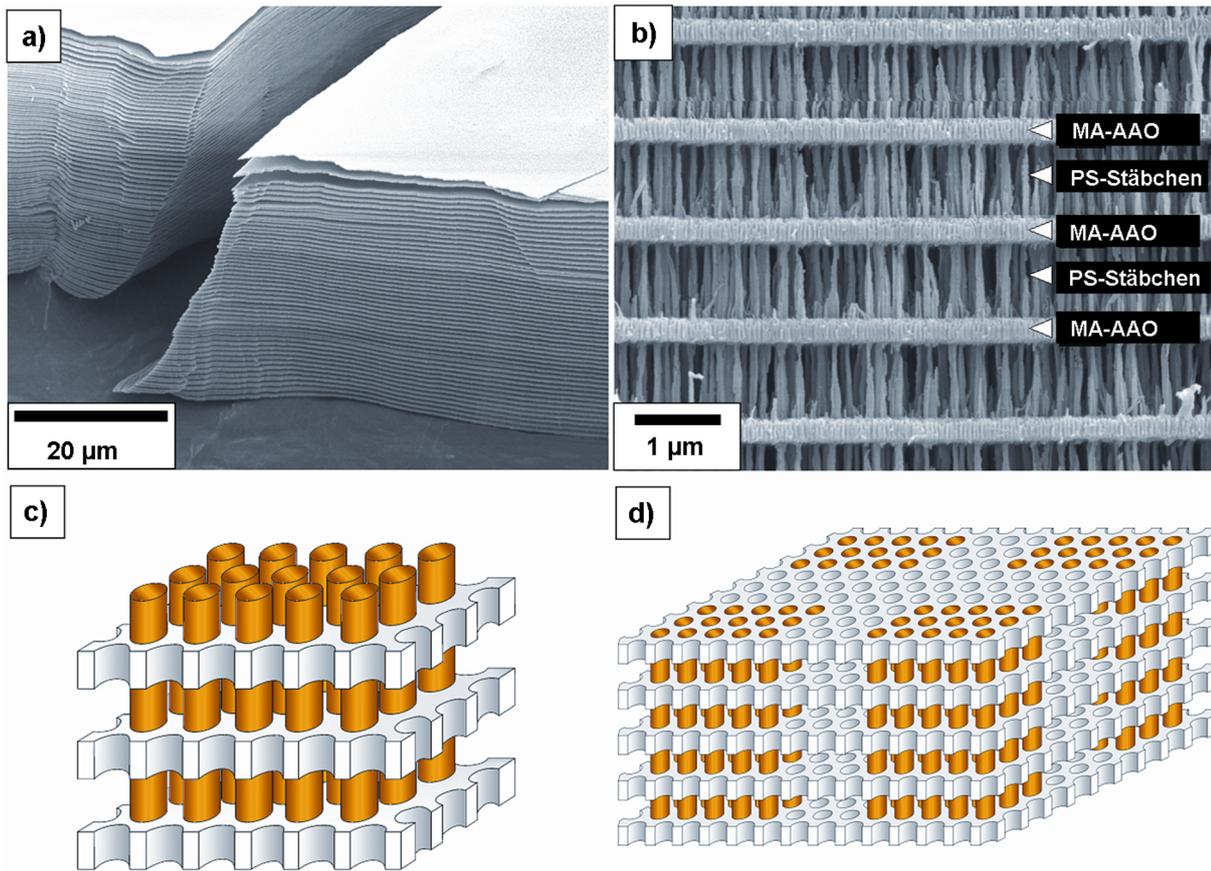


Abbildung 7.3: Möglichkeiten des Strukturdesign durch gepulste Anodisation: a) SEM-Aufnahme freistehender MA-Plättchen mit definierter Dicke durch gepulste Anodisation, b) SEM-Aufnahme von MA-Plättchen die durch PS-Stäbchen getragen werden, c) schematische Darstellung einer AAO-Polymer-Verbundstruktur und d) mögliche Weiterentwicklung zu einer dreidimensionalen AAO-Polymer-Verbundstruktur durch die Kombination von Mikro- und Nanostrukturierung.

7.3d)).[Lee08]

7.2 Zusammenfassung

Durch die Kombination von HA- und MA-Pulsen unter Verwendung von H_2SO_4 als Elektrolyten können speziell gestaltete AAO-Strukturen hergestellt werden. So ist es möglich, extrem dünne AAO-Plättchen herzustellen, welche unter konventionellen Bedingungen nur mit extremen Aufwand realisierbar sind. Durch eine zusätzliche Infiltration von Polymeren können auch dreidimensionale Polmer/AAO-Verbunde hergestellt werden, die zu dreidimensionalen photonischen Strukturen weiterentwickelt werden könnten.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde poröses Aluminiumoxid durch harte Anodisation (HA) mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Die dabei entstehenden Porenstrukturen der AAO wurde mit einer Realraummethode hinsichtlich ihrer Parameter untersucht. Durch diese Realraummethode können neben der Berechnung von der Porenabstandsverteilung und der Winkelverteilung zwischen den nächsten Porennachbarn auch Domänengrößen und Domänenverteilungen berechnet werden.

Die untersuchten AAO-Strukturen wurde durch direkte HA und durch modifizierte HA mit H_2SO_4 hergestellt.

Direkte harte Anodisation

Die direkte HA beginnt in einem galvanostatischen Modus, in dem die Spannung kontinuierlich ansteigt, bis eine vorgegebene Zielspannung erreicht wird und geht dann in einen potentiostatischen Modus über. Im potentiostatischen Modus nimmt die Stromdichte exponentiell mit der Zeit ab.

Die entstandenen Porenstrukturen wurden in Abhängigkeit von Anodisationsstadien, Zielspannung, Stromdichte und Elektrolytkonzentration untersucht. Es wurden dafür die mittleren Abstände und mittlerer Winkel zu den nächsten Porennachbarn und die Domänengröße durch eine Realraumbildanalyse aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen berechnet. Zusätzlich wurden die Proportionalitätskonstante, die Oxiddicke, die Porosität und die Wachstumsrate berechnet. Die Untersuchungen der direkten HA ergaben folgende Ergebnisse:

- Unter galvanostatischen Bedingungen nimmt der mittlere Abstand der nächsten Porennachbarn, die Domänengröße und die Wachstumsrate mit fortschreitender Anodisation und dabei ansteigender Spannung zu. Nach dem Übergang zum potentiostatischen Modus vergrößert sich der mittlere Abstand der nächsten Porennachbarn mit der Abnahme der Stromdichte, dagegen nehmen die Domänengröße und die Wachstumsgeschwindigkeit ab. Es zeigte sich, dass sich während der direkten HA drei verschiedene Porenmorphologien ausbilden. Zu Beginn entstehen verzweigte

Poren mit unterschiedliche Durchmessern, gefolgt von parallelen Poren mit in Phase oszillierenden Porendurchmessern, die schließlich in parallele gerade Poren mit konstanten Porendurchmessern übergehen.

- Bei einer gegebenen Stromdichte bestimmt die Zielspannung direkt den mittleren Abstand der nächsten Porennachbarn, die Oxiddicke und die Dauer des galvanostatischen Modus der direkten HA; die Wachstumsrate ist unabhängig von der Zielspannung; eine Abhängigkeit der Domänengröße von der Zielspannung konnte nicht festgestellt werden.
- Die Stromdichte bestimmt die Dauer des galvanostatischen Modus, je höher die Stromdichte, desto größer ist der Anstieg der Spannung und folglich kürzer der galvanostatische Modus. Beim Erreichen der Zielspannung sind der mittlere Abstand der nächsten Porennachbarn, die Domänengröße, die Oxiddicke und die Änderung der Dicke des Barriereoxides mit der Spannung an den Porenböden umgekehrt proportional zur Stromdichte; die Wachstumsrate und der Volumenausdehnungskoeffizient sind direkt proportional zur Stromdichte.
- Die Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt, bei einer gegebene Zielspannung und Stromdichte, zu einer leichten Abnahme des mittleren Abstandes der nächsten Porennachbarn. Andere Strukturparameter bleiben weitgehend unbeeinflusst.

AAO, das durch direkte HA hergestellt wurde, zeigt ausgeprägte Rissbildung. Es sind mikroskopische Risse entlang von Zellgrenzen und transversale Risse senkrecht zur Wachstumsrichtung zu beobachten. Als Ursache für die Rissbildung werden hohe Druck- und Zugspannung, Hohlräume im Oxid und Dehydratation angesehen, die u.a. durch das hohe elektrische Feld und die Volumenexpansion während der direkten HA verursacht werden. Zusätzlich entstehen makroskopische Dehnungsrisse im Oxid, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiumsubstrats und des Oxids verursacht werden.

Modifizierte harte Anodisation

Um die Rissbildung zu verhindern, die die mechanische Stabilität des AAO erheblich beeinträchtigt und damit deren Anwendung stark einschränkt, wurde die HA modifiziert, so dass der gesamte Prozess spannungskontrolliert abläuft. Bei der modifizierten HA wird unter MA-Bedingungen gestartet und dann die Spannung kontrolliert auf eine vorgegebene Zielspannung erhöht. Dabei nimmt die Stromdichte zu, bis sie unter der Zielspannung ein Maximum durchschritten hat, danach nimmt sie exponentiell mit der Zeit ab. Die Untersuchungen der modifizierten HA ergaben folgende Ergebnisse:

- Die Zielspannung bestimmt direkt den mittleren Abstand der nächsten Porennachbarn, die Oxiddicke, der Volumenausdehnungskoeffizient und die Wachstumsrate.
- Nach Erreichen der Zielspannung ist der mittlere Abstand der nächsten Porennachbarn umgekehrt proportional zur Stromdichte. Für die Domänengröße und die Porenordnung gibt es einen optimalen Bereich der Stromdichte. Die Änderung der Dicke des Barriereoxides ist umgekehrt proportional zum Integral der Stromdichte.
- AAO der modifizierten HA zeigen Segmente mit oszillierenden Porendurchmessern im Bereich der kontrollierten Spannungserhöhung.

Für modifizierte HA konnte keine transversale Rissbildung entlang der Zellgrenzen für Bedingungen des geordneten Porenwachstums beobachtet werden. Unter Verwendung von dünneren Aluminiumsubstraten konnten Dehnungsrisse im AAO vermieden werden.

Bei AAO, das durch direkte HA oder modifizierter HA mit H_2SO_4 hergestellt wurde, wurden erstmals periodische Oszillationen des Porendurchmessers beobachtet. Dieses Phänomen tritt in einem Spannungsbereich von 27-32 V auf und erzeugt sich in räumlich Phase befindende Oszillationen mit einer Wellenlänge von 120-150 nm. Die Ursache für das Auftreten dieser Oszillationen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gelöst werden.

Ein Nachteil der HA mit H_2SO_4 ist, dass die Stromdichte, welche die Parameter der Porenstruktur des AAO maßgeblich bestimmt, nicht ausreichend kontrollierbar ist. Dadurch ist es bisher nicht möglich, AAO herzustellen, bei dem konstante Strukturparameter über die gesamte Oxiddicke vorliegt. Allerdings gelang es, durch die Kombination von HA- und MA-Bedingungen ein gezieltes Strukturdesign von AAO durchgeführt werden, das die Herstellung von sehr dünnen AAO-Membranen und dreidimensionalen AAO-Polymer-Verbunde ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- [AlM91] D. Al Mawlawi, N. Coombs, M. Moskovits „Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size“ *Journal of Applied Physics* **69**, 5150 (1991)
- [Alw82] R.S. Alwitt, C.K. Dyer „Voids in aluminum oxide films“ *Journal of the Electrochemical Society* **129**, 711 (1982)
- [Alw93a] R.S. Alwitt, R.C. McClung „Cracking of Anodized Coatings on Aluminum“ *Plating and Surface Finishing* **80**,48 (1993)
- [Alw93b] R.S. Alwitt, J. Xu, R.C. McClung „Stresses in sulfuric acid anodized coatings on aluminum“ *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 1241 (1993)
- [Arr86] D.J. Arrowsmith, A.W. Clifford, D.A. Moth „Fracture of anodic oxide formed on aluminum in sulfuric acid“ *Journal of Material Science Letters* **5**, 921 (1986)
- [Arz03] E. Arzt, S. Gorb, R. Spalenak „From micro to nano contacts in biological attachment devices“ *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* **100**, 10603 (2003)
- [Bai74] G. Bailey, G.C. Wood „The morphology of anodic films formed on aluminium in oxalic acid“ *Transactions of the Institute of Metal Finishing* **52**, 187 (1974)
- [Bar97] W. Barthlott, C. Neinhuis „Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces“ *Planta* **202**, 1 (1997)
- [Bra66] D.H. Brandhurst, J.S. Llewelyn Leach „The mechanical properties of thin anodic films on aluminum“ *Journal of the Electrochemical Society* **113**, 1245 (1966)
- [Cab48] N. Cabrera, N.F. Mott „Theorie of the oxidation of metals“ *Report on Progress in Physics* **12**, 163 (1948)
- [Che98] G.L. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, C.R. Martin „Carbon nanotube membranes for electrochemical energy storage and production“ *Nature* **393**, 346 (1998)

- [Chu05] S.Z.Chu, K. Wada, S. Ionue, M. Isogai, A. Yasumori „Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization“ *Advanced Materials* **17**, 2115 (2005)
- [Chu06] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsatu, A. Yasimori „Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization“ *Journal of the Electrochemical Society* **153**, B384 (2006)
- [Cho03] J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R.B. Wehrspohn, U. Gösele „Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp“ *Journal of Vacuum Science & Technology B* **21**, 763 (2003)
- [Cro99] A.C. Crossland, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, X. Zhou, C.J.E. Smith „Residual flaws due to formation of oxygen bubbles in anodic alumina“ *Corrosion Science* **41**, 1945 (1999)
- [Cso61a] P. Csokán „Beiträge zur Kenntnis der anodischen Oxidation von Aluminium mit verdünnter, kalter Schwefelsäure“ *Metalloberfläche* **15**, B49 (1961)
- [Cso61b] P. Csokán, „Hard anodizing: Studies of the relation between anodizing conditions and the growth and properties of hard anodic oxide coatings“ *Electroplating and Metal Finishing* **15**, 72 (1961)
- [Cso64] P. Csokán „Some observations on the growth mechanism of hard anodic oxide coatings on aluminium“ *Transactions of the Institute of Metal Finishing* **41**, 51 (1964)
- [DeG02] I. DeGraeve, H. Terryn, G.E. Thompson „Influence of the heat transfer on anodic oxidation of aluminum“ *Journal of Applied Electrochemistry* **32**, 73 (2002)
- [DeG03] I. DeGraeve, H. Terryn, G.E. Thompson „Influence of local heat development on film thickness for anodizing aluminum in sulfuric acid“ *Journal of the Electrochemical Society* **150**, B158 (2003)
- [Des89] A.Despic, V.P. Parkhutik „Electrochemistry of aluminium in aqueous solutions and physics of its anodic oxide“, „Modern Aspects of Electrochemistry“, Plenum Verlag, New York (1989)

- [Dig69] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Coulding „Anodic oxide films of aluminum“ *Chemical Review* **69**, 365 (1969)
- [Dor66] G.A. Dorsey Jr. „The characterization of anodic aluminas. I. Composition of films from acidic anodizing electrolytes“ *Journal of the Electrochemical Society* **113**, 169 (1966)
- [Ela03] J.W. Elam, D. Routkevitch, P.P. Mardilovich, S.M. George „Conformal coating on ultrahigh-aspect-ratio nanopores of anodic alumina by atomic layer deposition“ *Chemistry of Materials* **15**, 3507 (2003)
- [End05] J. Endel; Deutsches Patent DE 10345573 (2005)
- [Fra66] R.W. Franklin „Structure of non-porous anodic films of aluminium“ *Nature* **100**, 1566 (1957)
- [Fra06] L.E. Fratila-Apachitei, I. DeGraeve, I. Apatichei H. Terryn, G.E. Thompson „Electrode temperature evolution during anodic oxidation of AlSi(Cu) alloys studied in the wall-jet reactor“ *Surface & Coatings Technology* **200**, 5343 (2006)
- [Fox55] M.W. Fox, E.F. Hare, W.A. Zisman „Wetting properties of organic liquids on high energy surfaces“ *Journal of Physical Chemistry* **59**, 1097 (1955)
- [Gab02] D.R. Gabe „Hard anodizing - What do we mean by hard?“ *Metal Finishing* **45**, 52 (2004)
- [Gar06] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki „A flow model of porous anodic film growth on aluminum“ *Electrochimica Acta* **52**, 681 (2006)
- [Gar07] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, T. Hashimoto, H. Habazaki „Compositional evidence for flow in anodic films on aluminum under high electric fields“ *Journal of the Electrochemical Society* **154**, C540 (2007)
- [Geo69] D.J. George, J.H. Powers „Hard anodic coatings: characteristics, applications, and some recent studies on processing and testing“ *Plating* **56**, 1240 (1969)
- [Gin63] H. Ginsberg, K. Werfers „Zur Struktur der anodischen Deckschichten auf Aluminiumoberflächen“ *Metall* **17**, 202 (1963)
- [Gue34] A. Güntherschulze, H. Betz „Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken“ *Zeitschrift für Physik* **92**, 367 (1934)

- [Gue37] A. Güntherschulze, H. Betz „Elektrolytkondensatoren“ M. Kayn Verlag (1937)
- [Has94] A.W.Hassel, M.M. Lohrengel, S.Rüße und J.W. Schulze „On the mechanism of ion transport in thin (1-100 nm) oxide films on aluminium and tantalum“ *Bulletin of the chemists and technologists of macedonia* **13**, 49 (1994)
- [Hec88] J.G. Hecker „Aluminum hard coats“ *Product Finishing* **53**, 88 (1988)
- [Hil84] R. Hillebrand, K. Scheerschmidt, W. Neumann, P. Werner, A. Pippel „Bildinterpretation in der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie“ Akademie-Verlag Berlin (1984)
- [Hil08] R. Hillebrand, F. Müller, K. Schwirn, W. Lee, M. Steinhart „Quantitative analysis of the grain morphology in self-assembled hexagonal lattice“ *ACS Nano* **2**, 913 (2008)
- [Hoa63] T.P. Hoar, J. Yahalom „The initiation of pores in anodic oxide films formed on aluminum in acid solutions“ *Journal of the Electrochemical Society* **110**, 614 (1963)
- [Hoe07] A. Hoess, N. Teuscher, A. Thormann, H. Aurich, A. Heilmann „Cultivation of hepatoma cell line HepG2 on nanoporous aluminum oxide membranes“ *Acta Biomaterialia* **3**, 43 (2007)
- [Hun54a] M.S. Hunter, P. Fowle „Determination of barrier layer thickness of anodic oxide coatings“ *Journal of Electrochemical Society* **101**, 481 (1954)
- [Hun54b] M.S. Hunter, P. Fowle „Factors affecting the formation of anodic oxide coatings“ *Journal of Electrochemical Society* **101**, 514 (1954)
- [Ito00] N. Itoh, N. Tomura, T. Tsuji, M. Hongo „Deposition of palladium inside straight mesopores of anodic alumina tube and its hydrogen permeability“ *Microporous and Mesoporous Materials* **39**, 103 (2000)
- [Jes97] O. Jessensky „Untersuchungen zum Porenwachstum in 6H-Siliziumkarbid und anodischem Aluminiumoxid“ Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1997)
- [Jes98] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele „Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina“ *Applied Physics Letters* **72**, 1173 (1998)

- [Joh84] S. John, V. Balasubramanian, B. Shenoi „Hard anodizing of aluminium and its alloys-AC in sulphuric acid-sodium sulphate bath“ *Metal Finishing* **82**, 33 (1984)
- [Joh85] S. John, V. Balasubramanian, B. Shenoi „Hard anodizing of aluminum and its alloys at 30°C to 35°C“ *Metal Finishing* **83**, 23 (1985)
- [Kas07] M. Almasi Kashi, A. Ramazani, M. Noormohammadi, M. Zarei P. Marashi „Optimum self-ordered nanopore arrays with 130-270 nm interpore distances formed by hard anodization in sulfuric/oxalic acid mixtures“ *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 7032 (2007)
- [Kel53] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson „Structural features of oxide coatings on aluminium“ *Journal of Electrochemical Society* **100**, 411 (1953)
- [Ko06] S. Ko, D. Lee, S. Jee, H. Park, K. Lee, W. Hwang „Mechanical properties and residual stress in porous anodic alumina structures“ *Thin Solid Films* **515**, 1932 (2006)
- [Koh04] P. Kohli, M. Wirtz, C.R. Martin „Nanotube membrane based biosensors“ *Electroanalysis* **16**, 9 (2004)
- [Lee05a] W. Lee, M. Alexe, K. Nielsch, U. Gösele „Metal membranes with hierarchically organized nanotube arrays“ *Chemistry of Materials* **17**, 3325 (2005)
- [Lee05b] W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, U. Gösele „Template-based electrochemical method for the synthesis of multisegmented metallic nanotubes“ *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 6050 (2005)
- [Lee06a] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch „Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization“ *Nature Materials* **5**, 741 (2006)
- [Lee06b] W. Lee, R. Ji, C.A. Ross, U. Gösele, K. Nielsch „Wafer-scale Ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interference lithography“ *Small* **2**, 978 (2006)
- [Lee07] W. Lee, K. Nielsch, U. Gösele „Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) in malonic acid anodization“ *Nanotechnology* **18**, 475713 (2007)

- [Lee08] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele „Structural engineering of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) by pulse anodization of aluminum“ *Nature Nanotechnology* **3**, 234 (2008)
- [Leh96] V. Lehmann „On the origin of electrochemical oscillations at silicon electrodes“ *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 1313 (1996)
- [Lel56] P. Lelong, J. Hérenguel „Des surfaces en alliage d'aluminium traitées par oxydation anodique brillante et soumises a des échauffements“ *Review Aluminium* **236**, 923 (1956)
- [Li98] A.P. Li, F. Müller, K. Birner, K. Nielsch, U. Gösele „Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organisation in anodic alumina“ *Journal of Applied Physics* **84**, 6023 (1998)
- [Li06] Y. Li, M. Zheng, L. Ma, W. Shen „Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodisation“ *Nanotechnology* **17**, 5101 (2006)
- [Lic60] E. Lichtenberg-Bajza, A. Domony, P. Csokán „Untersuchung der Struktur und anderer Eigenschaften von durch anodische Oxidation erzeugten Hartoxyd-schichten“ *Werkstoffe & Korrosion* **11**, 701 (1960)
- [Lie98] F. Li „Nanostructure of anodic alumina films of interest in magnetic recording.“ Dissertation, Universität Alabama, USA (1998)
- [Lie98b] F. Li, L. Zhang, R.M. Metzger „On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide“ *Chemistry of Materials* **10**, 2470 (1998)
- [Loh93] M.M. Lohrengel „Thin anodic oxide layers on aluminum and other valve metals high field regime“ *Material Science and Engineering* **11**, 243 (1993)
- [Mar94] C.R. Martin „Nanomaterials - A membrane-based synthetic approach“ *Science* **266**, 1961 (1994)
- [Mar96] C.R. Martin „Membrane-based synthesis of nanomaterials.“ *Chemistry of Materials* **8**, 1739 (1996)
- [Mas95] H. Masuda, K. Fukuda „Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina“ *Science* **268**, 1466 (1995)
- [Mas96] H. Masuda, M. Satoh „Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask“ *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **35**, L126 (1996)

- [Mas98] H. Masuda, Y. Kouichi, A. Osaka „Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution“ *Japanese Journal of Applied Physics* **37**, L1340 (1998)
- [Mat07] S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Piraux „Characterization of nanopores ordering in anodic alumina“ *Thin Solid Films* **516**, 3735 (2007)
- [McD93] D.D. MacDonald „On the formation of voids in anodic oxides films on aluminum“ *Journal of the Electrochemical Society* **140**, L27 (1993)
- [Mei03] Y.F. Mei, X.L. Wu, X.F. Shao, G.S. Huang, G.G. Siu „Formation mechanism of alumina nanotube arrays“ *Physics Letters A* **309**, 109 (2003)
- [Nag68] M. Nagayama, K. Tamura „On the mechanism of dissolution of porous oxide films on aluminum during anodizing“ *Electrochimica Acta* **13**,1773 (1968)
- [Nel93] J.C. Nelson, R.A. Oriani „Stress generation during anodic oxidation of titanium and aluminum“ *Corrosion Science* **34**, 307 (1993)
- [Nie02a] K.Nielsch, J.Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gösele „Self-ordering regimes of porous alumina: The 10%-porosity rule“ *Nano Letters* **2**, 677-680 (2002)
- [Nie02b] K. Nielsch „Hochgeordnete ferromagnetische nano-Stabensembles“ Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002)
- [Nie02c] K. Nielsch, R. Hertel, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S.F. Fischer, H. Kronmüller „Switching behavior of single nanowires inside dense nickel nanowire arrays“ *IEEE Transaction On Magnetism* **38**, 2571 (2002)
- [Olb88] B. Olbertz „Hartanodisieren eröffnet Aluminium vielfältige technische Anwendungsmöglichkeiten“ *Aluminium* **3**, 268 (1988)
- [Ono04] S. Ono, M. Saito, H. Asoh „Self-ordering of anodic porous alumina induced by local current concentration: burning“ *Electrochemical and Solid-State Letters* **7**, B21 (2004)
- [Ono91] S. Ono, H. Ichinose, N. Masuko „Defects in porous anodic films formed on high purity aluminum“ *Journal of the Electrochemical Society* **138**, 3705 (1991)
- [OSu68] J.P O’Sullivan, J.A. Hockey, G.C. Wood „Infra-red spectroscopic study of anodic alumina films“ *Transactions of the Faraday Society* **65**, 535 (1968)

- [Osu70] J.P. O'Sullivan, G.C. Wood „The morphology and the mechanism of formation of porous anodic films on aluminium“ *Proceedings of the Royal Scientific Society A* **317**, 511 (1970)
- [Par92] V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky „Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium“ *Journal of Applied Physics* **25**, 1258 (1992)
- [Ras06] W. Rasband ImageJ 1.36b National Institute of Health, U.S.A (2006)<http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- [Ras94] J. Rasmussen „Die technische Pulsanodisation von Aluminium“ *Galvanotechnik* **85**, 1477 (1994)
- [Rej05] A. Rejendra „Hard anodization of aluminium and its application to sensorics“ *Surface Engineering* **21**, 193 (2005)
- [Reu76] M.R.Reuhle, S. Staiger, K.H. Katerbau, M. Wilkens „Electron microscopical contrast of small cavities in metals“ 6th European Congress on Electron Microscopy, Tal. Int. Publ. Co. 538 (1976)
- [Sat71] N. Sato „A theory for breakdown of anodic oxide films on metals“ *Electrochimica Acta* **16**, 1683 (1971)
- [Sch04] S.Schweizer „Dynamisches Verhalten von Silizium-Elektroden in Fluor-haltigen Elektrolyten“ Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus (2004)
- [Sch08] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele „Self-ordered Anodic Aluminum Oxide (AAO) formed by H₂SO₄ hard anodization“ *ACS Nano* **2**, 302 (2008)
- [Shi92] K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood „Development of porous anodic films on aluminium“ *Philosophical Magazine A* **66**, 643 (1992)
- [Shi04] S. Shingubara, K. Morimoto, H. Sakaue, T. Takahagi „Self-organization of a porous alumina nanohole array using a sulfuric/oxalic acid mixture as electrolyte“ *Electrochemical Solid-State Letter* **7**, E15 (2004)
- [Sie77] J.Siejka, C. Ortega „An O¹⁸ study of field-assisted pore formation in compact oxide films on aluminium“ *Journal of Electrochemical Society* **124**, 883 (1977)

- [Ske97] P.Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, X. Zhou, H. Habazaki, K. Shimizu „Evidence of oxygen bubbles formed within anodic films on aluminum-copper alloys“ *Philosophical Magazine* **A 76**, 729 (1997)
- [Ske06] P. Skeldon, G.E. Thompson, S.J. Garcia-Vergara, L. Iglesias-Rubianes, C.E. Blanco-Pinzon „ A tracer study of porous anodic alumina“ *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**, B47 (2006)
- [Ste02] M. Steinhart, J.H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele „Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates“ *Science* **296**, 1997 (2002)
- [Ste04] M. Steinhart, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, J.H. Wendorff „Nanotubes by template wetting: A modular assembly system“ *Angewandte Chemie Internationale Edition* **43**, 1333 (2004)
- [Sto79] W.M. Stobbs „Electron microscopical techniques for the observation of cavities“ *Journal of Microscopy* **116**, 3 (1979)
- [Tes92a] O. Teschke, M.U. Kleinke „Stability criteria for buckling of thin anodic films on aluminum“ *Thin Solid Films* **226**, 74 (1992)
- [Tes92b] O. Teschke, M.U. Kleinke „Buckling of Anodic Films. A mechanism for the breakdown of coatings on aluminum wires“ *Journal of the Electrochemical Society* **139**, L26 (1992)
- [Tes93] O. Teschke, M.U. Kleinke, F. Galembeck „Buckling of anodic films on aluminum: Determination of plastic deformation energy of coatings“ *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 1667 (1993)
- [Tho78] G.E.Thompson, Y. Xu, P. Skelton, K. Shimizu, S.H. Han, G.C. Wood „Anodic oxidation of aluminium“ *Philosophical Magazine* **55**, 651 (1978)
- [Tho97] G.E. Thompson „Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications“ *Thin solid films* **297**, 192-201 (1997)
- [Tho07] A. Thormann, N. Teuscher, M. Pfannmöller, U. Rothe, A. Heilmann “Nanoporous aluminum oxide membranes for filtration and biofunctionalization“ *Small*, **3**, 1032 (2007)
- [Ver63] D.A. Vermilyea „Stresses in Anodic Films“ *Journal of the Electrochemical Society* **110**, 345 (1963)

- [Vru03] I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach, G. Marx „Effect of the current density on the volume expansion of the deposited thin film of aluminum during porous oxide formation“ *Applied Surface Science* **220**, 51 (2003)
- [Vru04] I. Vrublevsky, V. Parkoun, V. Sokol, J. Schreckenbach „Study of the chemical dissolution of the barrier oxide layer of porous alumina films formed in oxalic acid using a re-anodizing technique“ *Applied Surface Science* **236**, 270 (2004)
- [Was86] K. Wada, T. Shimohira, M. Amada, N. Baba „Microstructure of porous anodic oxide films on aluminum“ *Journal of Material Science* **21**, 3810 (1986)
- [Woo70] G.C. Wood, J.P O’Sullivan „The anodizing of aluminum in sulphate solutions“ *Electrochimica Acta* **15**, 1865 (1970)
- [Yam04] A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, N. Teramae „Self-assembly of a silica-surfactant nanocomposite in a porous alumina membrane“ *Nature Materials* **3**, 337 (2004)
- [You63] L. Young „Condenser pressure as an explanation of field dependent tafel slopes of high field ionic conduction of anodic tantalum pentoxide films“ *Journal of the Electrochemical Society* **110**, 589 (1963)
- [Yok82] K. Yokoyama, H. Konno, H. Takahashi, M. Nagayama „Advantage of pulsed Anodizing“ *Plating and Surface Finishing* **69**, 62 (1982)
- [Zha07] S.Zhao, K. Chan, A. Yelon, T. Veres „Novel structure of AAO films by constant current anodization“ *Advanced Materials* **19**, 2004 (2007)
- [Zho00] X. Zhou, G.E. Thompson, H. Habazaki, M.A. Paez, K. Shimizu, P. Skeldon, G.C. Wood „Morphological development of oxygen bubbles in anodic alumina“ *Journal of the Electrochemical Society* **147**, 1747 (2000)
- [Zhu05] X.F. Zhu, D.D. Li, Y. Song, Y.H. Xiao „ The study on oxygen bubbles of anodic alumina based on high purity aluminum“ *Material Letters* **59**, 3160 (2005)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Ulrich Gösele danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Abteilung durchführen zu können, für das freundliche und förderliche Arbeitsklima und die hilfreichen Diskussionen und Gespräche.

Ganz herzlich möchte ich Dr. Martin Steinhart für die federführende Betreuung meiner Arbeit, sowie die innovative und kameradschaftliche Arbeitsatmosphäre in seiner Arbeitsgruppe danken. Dr. Woo Lee danke ich für die Zusammenarbeit, seine Diskussionsbereitschaft und die vielen wertvollen Tipps. Ich bedanke mich bei Dr. Reinald Hillebrand für seine Hilfe und anregenden Diskussionen bei der Analyse geordneter Porenstrukturen. Außerdem bedanke ich mich bei der Max-Planck-Reserarch School for Science and Technology of Nanostructures, hier insbesondere Frau Dr. Monika Kämpfe.

Ein besonderer Dank gehört Frau Kornelia Sklarek für die vielfältige Unterstützung in kleinen und großen Dingen des alltäglichen Laborgeschehens. Frau Claudia Münx und Frau Sigrid Hopfe danke ich für ihre unermüdliche Bereitschaft, meine unzähligen und unpraktischen Proben für die REM- und TEM-Analysen zu präparieren. Dr. Wilfried Erfurth und Dr. Herbert Hofmeister möchte ich danken für die Einarbeitung in das „gute“ REM bzw. in das TEM sowie die Hilfestellung bei verschiedenen Problemen. Dr. Roland Scholz danke ich für die Anfertigung der ersten TEM-Bildern meiner Proben.

Ich danke Dr. Frank Müller für hilfreiche Diskussionen und wertvollen Anregungen. Stefan Schweizer danke ich für die Hilfe bei meinem Kampf mit $L^A T_E X$ und eine kleine Einführung in das Siliziumätzen. Für das Korrekturlesen meiner Arbeit danke ich ganz besonders Petra Göring und Markus Geuss.

Ich bedanke mich bei Julia Ducke und Dr. Jochen Barthel für die tatkräftige Unterstützung beim Ausfindigmachen und der Beschaffung längst vergessener Veröffentlichungen.

Für das freundliche Klima und die schöne Zeit am MPI während meiner Doktorarbeit danke ich besonders meinen Kollegen Claudia Büttner, Susanna Kallaus, Ulrike Rehn, Jan Bauer, Johannes Hohlebein, Silko Grimm, Andreas Langner, Torsten Geppert, Klaus Mathwig und Jörg Wittemann.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre vielfältige und umfangreiche Unterstützung während dieser Zeit bedanken.

CURRICULUM VITAE

Name Kathrin Schwirn

17.03.1980 geboren in Halle (Saale)

Bildungsweg

1993-1998 J.G. Herder Gymnasium in Halle (Saale)
Juli 1998 Abitur

Oktober 1998-März 2004 Studium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Umwelttechnik

November 2003-März 2004 Diplomarbeit am Institut für Troposphärenforschung in Leipzig
Thema: „Das hygroskopische Wachstum von atmosphärischen
Aerosolpartikelverteilungen“

März 2004 Betreuer: Dr. habil. Alfred Wiedensohler
Diplom

seit April 2005 Doktorandin der International Max-Planck-Research-School
des MPI für Mikrostrukturphysik in Halle (Saale)
Thema: „Harte Anodisation von Aluminium mit
verdünnter Schwefelsäure“
Betreuer: Prof. Ulrich Gösele

Beruflicher Werdegang

März 2001-September 2002 MPI für Mikrostrukturphysik in Halle (Saale)
studentische Hilfskraft

Oktober 2002-März 2005 Leibniz für Troposphärenforschung in Leipzig
Praktikum, studentische Hilfskraft,
wissenschaftliche Mitarbeiterin

November 2004-März 2005 MPI für Mikrostrukturphysik in Halle (Saale)
wissenschaftliche Mitarbeiterin

Auslandserfahrungen

Mai-Juli 2004 Feldmesskampagne (FIGARO)
im nördlichen Nadelwaldgürtel von Finnland

April-Juni 2008 USA-Aufenthalt
Praktikum bei Evident Technologies in Troy, N.Y.

Halle, den 31.03.2008
Kathrin Schwirn

Veröffentlichungen

- K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gösele
„Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule“
Nano Letters **2** (7): 677 (2002)
- W. Birmili, A. Nowak, K. Schwirn, K. Lehmann, A. Wiedensohler
„A new method to accurately relate dry and humidified size distributions of atmospheric aerosols“
Journal of Aerosol Science Supplement 1: S15,
contributions to the European Aerosol Conference, Budapest (2004)
- S. Mertes, D. Galgon, K. Schwirn, A. Nowak, K. Lehmann, A. Massling, A. Wiedensohler, W. Wierprecht
„Evolution of particle concentration and size distribution observed upwind,
inside and downwind hill cap clouds at connected flow conditions during FEBUKO“
Atmospheric Environment **39** (23-24): 4233-4245 (2005)
- H. Herrmann, R. Wolke, K. Müller, E. Brüggemann, T. Gnauk, P. Barzagli, S. Mertes, K. Lehmann,
A. Massling, W. Birmili, A. Wiedensohler, W. Wierprecht, K. Acker, W. Jaeschke, H. Kramberger,
B. Svrčina, K. Bachmann, J.L. Collett, D. Galgon, K. Schwirn, A. Nowak, D. van Pinxteren,
A. Plewka, R. Chemnitz, C. Rud, D. Hofmann, A. Tilgner, K. Diehl, B. Heinold, D. Hinneburg,
O. Knoth, A.M. Sehili, M. Simmel, S. Wurzler, Z. Majdik, G. Mauersberger, F. Müller
„FEBUKO and MODMEP: Field measurements and modeling of aerosol and cloud multiphase processes“
Atmospheric Environment **39** (23-24), 4169 (2005)
- S. Grimm, K. Schwirn, P. Göring, H. Knoll, P.T. Miclea, A. Greiner, J.H. Wendorff, R.B. Wehrspohn,
U. Gösele, M. Steinhart
„Nondestructive Mechanical Release of Ordered Polymer Microfiber Arrays from Porous Templates“
Small **3** (6): 993 (2007)
- K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele
„Self-ordered anodic aluminum oxide (AAO) formed by H₂SO₄ hard anodization (HA)“
ACS Nano **2**, 302 (2008)
- W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele
„Structural engineering of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) by pulse anodization of aluminum“
Nature Nanotechnology **3**, 234 (2008)
- R. Hillebrand, F. Müller, K. Schwirn, W. Lee, M. Steinhart
„Quantitative analysis of the grain morphology in self-assembled hexagonal lattice“
ACS Nano **2**, 913 (2008)
- W. Birmili, K. Schwirn, A. Nowak, T. Petäjä, D. Rose, K. Hämeri, P. Aalto,
J. Joutsensaari, A. Wiedensohler, M. Kulmala, M. Boy
„Hygroscopic growth of atmospheric particle number size distributions in the Finnish boreal forest region“
Boreal Environmental Research in Druck
- A. Nowak, W. Birmili, K. Schwirn, A. Wiedensohler
„The humidifying differential mobility particle sizer (H-DMPS): Measurements of sub-micrometer
particle size distributions at controlled relative humidities“
Journal of Aerosol Science eingereicht

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Es wurden keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Kathrin Schwirn

Halle, den 31.03.2008

Hiermit erkläre ich, dass es sich um meine erste Bewerbung um den Doktorgrad handelt.

Kathrin Schwirn

Halle, den 31.03.2008