

Poren mit Potenzial

Geordnete poröse Nanostrukturen und ihre Anwendungen

Ralf B. Wehrspohn und Heinz S. Kitzerow

Mit der gezielten Kombination von lithographischer Vorstrukturierung und Selbstorganisation lassen sich in den unterschiedlichsten Materialien perfekt geordnete Porenstrukturen herstellen. Diese ermöglichen innovative Anwendungen z. B. als nanophotonische Komponenten oder nanomagnetische Speichermedien.

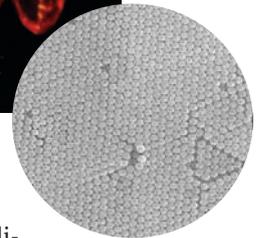
Ordnung führt zu allen Tugenden. Was aber führt zur Ordnung? fragte sich schon der Physiker Georg Christoph Lichtenberg im 18. Jahrhundert. Für die Physik kennen wir heute die Antwort: Selbstorganisation ist eines der Grundprinzipien der Strukturbildung. Die Bausteine können Atome, Moleküle, Molekülverbände, aber auch komplexere Gebilde wie z. B. Partikel oder Porenstrukturen sein. Die Bausteine von Silber oder von Opal etwa ordnen sich beide in der kubisch dichtesten Packung an. Bei Silber sind die Bausteine einzelne Silber-Atome und bei Opalen ca. 250 nm große Siliziumdioxidkugeln (Abb. 1). Verantwortlich für den Ordnungsprozess sind immer Wechselwirkungen, die bei kleinen Abständen abstoßend, bei großen aber anziehend sind.

Beim Verständnis dieser Wechselwirkungen und auch bei der technischen Nutzbarkeit gab es in den letzten zehn Jahren erhebliche Fortschritte, sodass sich heute bei vielen Materialien Selbstorganisation auch kontrolliert nutzen lässt. Dazu werden die Materialien zunächst lithographisch vorstrukturiert, sodass die anschließende Selbstorganisation zu perfekt geordneten zwei- oder dreidimensionalen Strukturen führen kann. Zweidimensional geordnete Materialien wie makroporöses Silizium oder Aluminiumoxid, geordnete Mizellen oder Zeolite sowie Polymeretze bestehen aus geordneten Porenarrays und ermöglichen innovative Anwendungen im Bereich von Nanomagnetismus, Nanophotonik, Nanobiotechnologie oder bei Brennstoffzellen.

Im Rückblick ist es schon erstaunlich, dass alle zweidimensional selbstgeordneten porösen Materialien von unabhängig arbeitenden Gruppen Anfang der 90er-Jahre entdeckt worden sind. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der Materialien und ihrer charakteristischen Porendurchmesser. Bei diesen Materialien



Abb. 1: Für die schillernden Farben von Opal sind etwa 250 nm große und regelmäßig angeordnete Kügelchen aus Siliziumdioxid verantwortlich, die auf dem vergrößerten Ausschnitt unten (Durchmesser ca. 10 μm) zu erkennen sind.



liegt die charakteristische Länge für die Ordnung (sog. Korrelationslänge) im Bereich von einigen Nanometern bis einigen Mikrometern. Die Porosität liegt im zweistelligen Prozentbereich, und die Poren ordnen sich fast immer in der dichtesten zweidimensionalen Packung, dem hexagonalen Gitter, an. Im Folgenden möchten wir diese Materialien kurz vorstellen und auf die physikalischen Grundlagen der Selbstorganisation und die damit zusammenhängenden charakteristischen Abstände eingehen.

Bioorganische und organische Materialien

In der belebten Natur, z. B. beim Aufbau des Skeletts von Kieselalgen, werden poröse Nanostrukturen durch sog. Sol-Gel-Verfahren unter Nutzung der Selbstorganisation amphiphiler Moleküle erzeugt [3, 12]. Auch molekulare Siebe, die als Trägermaterial für Katalysatoren, als Adsorbens oder als mesoporöses Trennmaterial dienen, sind solche Nanostrukturen. Amphiphile Moleküle (Abb. 2a) besitzen einen (ionischen oder auch nicht-ionischen) polaren und einem unpolaren Teil und sind die Bausteine der Tenside, oberflächenaktiver Stoffe. Bei genügend hoher Konzentration bilden diese Moleküle in wässriger Lösung entweder geschlossene kugelförmige

KOMPAKT

- ▶ Wechselwirkungen, die bei kleinen Abständen abstoßend, bei großen aber anziehend sind, führen in einer Vielzahl von Materialien zu zweidimensionalen Porenarrays.
- ▶ Die Poren haben Durchmesser von 2 nm bis zu 15 μm und sitzen auf einem hexagonalen Gitter.
- ▶ Anwendungen beruhen z. B. auf interessanten optischen Eigenschaften für Sensoren oder Filter oder auf einzeln ansteuerbaren Nanostrukturen für Magnetspeicher.

Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn und Prof. Dr. Heinz S. Kitzerow, Fakultät für Naturwissenschaften und Center for Optoelectronics and Photonics Paderborn, Universität Paderborn, 33095 Paderborn

oder elliptische Aggregate (Mizellen, Abb. 2c), unendlich lange Zylinder oder ebene Doppelschichten (Abb. 2b), die ihrerseits kubische, hexagonale oder lamellare Strukturen, sog. lyotrope Flüssigkristalle, bilden. Durch Zugabe eines wasserlöslichen Esters der Orthokieselsäure, Hydrolyse dieses Esters und die anschließende Kondensationsreaktion entsteht in einem Sol-Gel-Prozess ein festes, poröses Silikatgerüst mit Porengrößen

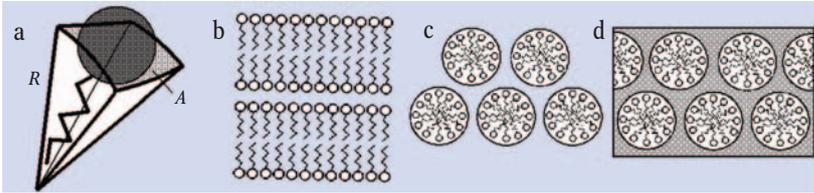


Abb. 2: Amphiphile Moleküle (a) besitzen einen polaren (Kugel) und einen unpolaren Teil (Zickzack-Linie), die sich je nach Konzentration zu unterschiedlichen Aggregaten (b–d) zusammenschließen (vgl. Text).

von 1,5 bis 30 nm (Abb. 2d), aus dem anschließend die organischen Reste herausgebrannt werden können. Obwohl flüssigkristalline Strukturen im Verlauf des Sol-Gel-Prozesses eine wichtige Rolle spielen, ist die entstehende, regelmäßige Struktur in den seltensten Fällen ein genaues Abbild der Struktur der Ausgangslösung. Durch intensive Forschung gelang es jedoch in speziellen Systemen, eine Eins-zu-eins-Abformung¹⁾ zu erreichen, wodurch Monolithe mit einer makroskopisch einheitlichen Struktur entstehen.

Welche Struktur in einem lyotropen System ausgebildet wird, hängt von der Krümmung der molekularen Membranen ab, aus denen alle Strukturen aufgebaut sind. Das elastische Verhalten dieser Membranen wird durch die freie Energie pro Fläche beschrieben. Wie bei den Bausteinen eines Gewölbes hängt die spontane Krümmung von der Form der Moleküle ab. Diese Form und die Größe der Elastizitätskoeffizienten hängen wiederum von der Konzentration ab. Hierdurch lassen sich konzentrationsabhängige Phasenumwandlungen erklären. In mizellaren Lösungen mit nur einem Lösungsmittel bietet der Packungsparameter $p = V/Al$, das Verhältnis des Volumens eines Moleküls zum Produkt aus dem Flächenbedarf der polaren Gruppe A und der Kettenlänge l, ein einfaches Kriterium dafür, ob es eher zur Ausbildung kugelförmiger ($p \leq 1/3$), zylindrischer ($1/3 \leq p \leq 1/2$) oder ebener Mizellen ($1/2 \leq p \leq 1$) kommt.

Neben der amphiphilen Selbstorganisation wurden zu Beginn der 90er-Jahre selbstgeordnete Polymerstrukturen durch die Kondensation von Wassertropfen in Polymerlösungen erzeugt [5, 13]. Das Phänomen, dass bei Kondensation von Wasser auf sauberen Oberflächen hexagonale Anordnungen von Wassertropfen entstehen, ist seit fast 100 Jahren bekannt („breath figures“) [14]. Francois und Kollegen benutzen dieses Phänomen, um solche hexagonalen Strukturen in einer trocknenden Polymerlösung einzufrieren (Abb. 3). Die Größe der Wassertropfen innerhalb des Polymerfilms hängt haupt-

sächlich von den Benetzungseigenschaften und der Dichte des Polymers in Bezug auf Wasser ab und liegt typisch im Bereich einiger Mikrometer. Das hexagonale Muster von Wassertropfen entsteht aufgrund der induzierten elastischen Kräfte (Kapillarkräfte). Dabei vergrößern sich die Tropfen aufgrund der Koaleszenz stetig. Wenn das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist, wird das Muster eingefroren. Die Musterbildung ist also ein Prozess, der aus einer effektiven kurzreichweitigen Abstoßung (Koaleszenzbarriere) und einer langreichweitigen Anziehung besteht (Kapillarkräfte).

Poröse Metalle und Halbleiter

Neben den Selbstordnungsprozessen bei organischen Materialien, die hauptsächlich auf unterschiedlichen Benetzungseigenschaften und somit Oberflächenenergien beruhen, gibt es ein zweites großes Materialsystem, bei dem die Selbstordnung auf elektrochemischen Instabilitäten beruht. Dies ist der Fall bei sog. Ventilmaterialien und einigen Halbleitern wie Silizium und III-V-Verbindungshalbleitern. Hier möchten wir auf die beiden Materialsysteme Silizium und Aluminium eingehen.²⁾

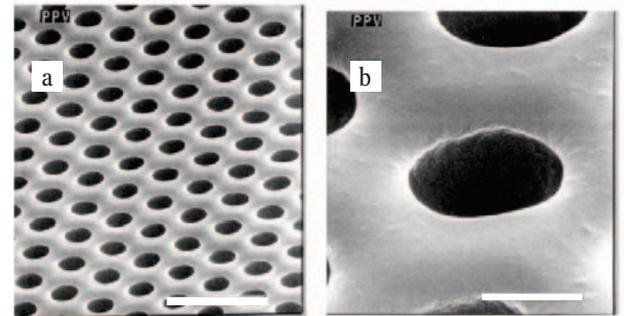


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Polymernetzen aus Poly(para-Phenylvinyl); Skala 6 µm (a), 1 µm (b) [13].

Makroporöses Silizium

Verwendet man Silizium als Anode in einer elektrochemischen Zelle mit Flusssäure (HF), so wird die Siliziumoberfläche bei moderaten Spannungen elektrolytisch poliert. Der Oxidbildung limitiert den Strom dabei auf die sog. Elektropoliturstromdichte J_{PS} . Da das gebildete Oxid aber in HF konstant aufgelöst wird, stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht von Oxidation und chemischer Auflösung ein. Liegt die angelegte Stromdichte unterhalb von J_{PS} , so entstehen Poren.³⁾ Die Auflösereaktion wird durch ein Defektelektron ausgelöst, wenn es die Silizium-Elektrolyt-Grenzfläche erreicht. Da der Ladungstransport die Auflösung begrenzt, werden bevorzugt solche Stellen an der Siliziumelektrode aufgelöst, die Defektelektronen anziehen (Abb. 4). Wenn es keine topographisch bevorzugten Plätze gibt, wie z. B. auf atomar flachen Substraten, beginnt die Auflösung homogen. Allerdings wird jede Inhomogenität der Auflösung verstärkt und innerhalb von Sekunden bilden sich kleine Gruben aus, die als Keime für das Porenwachstum dienen (Abb. 5).

Wenn Ätzgruben vor der anodischen Ätzung vorhanden sind, fungieren sie allerdings nur dann als Ätzkeime, wenn der Abstand der Ätzgruben dem Abstand entspricht, der sich spontan entwickeln würde. Der durchschnittliche Porenabstand hat typisch dieselbe Größenordnung wie der Porendurchmesser, sodass die Porositäten im Bereich von 10 bis 90% liegen. Der Porendurchmesser von porösem Silizium kann abhängig

1) Dies ist auch bekannt als „true liquid crystal templating“ oder „nanocasting“.

2) Weitergehende Arbeiten zu diesem Themenkomplex sind unter [13] zu finden.

3) Porenwachstum in n-dotiertem Silizium wurde erstmal 1990 beobachtet [1], in p-dotiertem Silizium erstmal 1994 in organischen Elektrolyten [15] bzw. 1997 in wässrigen Elektrolyten [16].

Tabelle 1: Materialsysteme, die selbstgeordnetes Porenwachstum aufweisen, jeweils mit den typischen Porendurchmessern.

Material	Porendurchmesser (nm)	Selbstordnung ⁺	Lithograph. induzierte Selbstordnung ⁺
Mesoporöse Silikate	2–10	1992 [3]	1997 [6]
Block-Copolymere	10–70	1996 [4]	2001 [7]
Poröses Al ₂ O ₃	15–400	1995 [2]	1997 [8, 9]
Poröse Gruppe III-V	50–200	2000 [10]	–
Polymernetze	1000–2000	1994 [5]	–
Makroporöses Si	350–15000	1990 [1]	1993 [11]

⁺ Angegeben sind jeweils Jahr der Entdeckung und die Referenz.

von den Ätzbedingungen und den Materialeigenschaften über vier Größenordnungen variieren.

Nach dem IUPAC-Standard unterscheidet man zwischen mikroporösem (Porendurchmesser < 2 nm), mesoporösem (2 bis 50 nm) und makroporösem (> 50 nm) Silizium. In allen Regimen werden Porendurchmesser und -abstand kontrolliert durch das elektrische Feld in der Raumladungszone Silizium/Elektrolyt, im Fall des mikroporösen Silizium zusätzlich noch durch die auftretenden Quanteneffekte in dem Siliziumskelett. Allerdings gelang es experimentell bisher nur, das makroporöse Silizium und ansatzweise das mesoporöse Silizium durch lithographische Vorstrukturierung zu beeinflussen, sodass selbstgeordnete Porenstrukturen entstehen.

Was beeinflusst den charakteristischen Porenabstand bei der anodischen Ätzung unterhalb der kritischen Stromdichte J_{PS} ? Im Folgenden soll nur auf makroporöses Silizium eingegangen werden, wobei sich die hier vorgestellten Modelle prinzipiell auch erweitern

Tabelle 2: Metalloxide, die Wechselspannungen gleichrichten und damit auf elektrische Ströme wie eine Diode wirken.^{*)}

Metall	Oxid	Bandlücke in eV	Oxidformfaktor in nm/V
Al	Al ₂ O ₃	7,5–15	0,75–2
Hf	HfO ₂	14–34	1,8–2,4
Ta	Ta ₂ O ₅	8–8,7	1,3–2,4
Ti	TiO ₂	7,7–11,4	1,3–3,3
Zr	ZrO ₂	12–31	1,7–3
Si	SiO ₂	10	1–2

^{*)} Diese bezeichnet man als Ventilmetalle. Für geordnete poröse Strukturen sollte der Oxidformfaktor (Dicke des erzeugten Oxides pro Volt) bei 1–2 nm/V liegen.

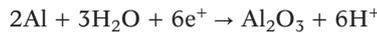
lassen. In sehr einfachen Worten versucht das System Silizium/Elektrolyt am Porenboden lokal wieder die kritische Elektropoliturstromstärke zu erreichen. Wird z. B. mit einer Stromdichte von 0,5 J_{PS} gearbeitet, erhält man eine Porosität von ca. $P = 50\%$. Dabei ist die Silizium-Wandstärke zwischen den Poren durch die zweifache Dicke der Raumladungszone gegeben, sodass der Bereich zwischen zwei Poren an Ladungsträgern verarmt ist. Die sog. lineare Stabilitätsanalyse erlaubt es, die Instabilitäten während der Ätzung genauer zu untersuchen und vorherzusagen, ob kleine Störungen mit der Zeit gedämpft werden oder anwachsen. Diese Analyse haben Kang und Jorné [17] erstmalig für n-Typ-Silizium verwendet. Für p-Typ-Silizium haben wir damit Vorhersagen über das Porenwachstum für unterschiedliche HF-Konzentration, Stromdichten, Oberflächenpotentiale etc. getroffen, die sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen [13]. Dasselbe Modell erlaubt es prinzipiell, jede elektrochemische Strominstabilität zu simulieren, und ist kürzlich auch erfolgreich auf poröses Aluminiumoxid angewendet worden [18].

Poröses Aluminiumoxid

An der Luft bildet sich auf der Oberfläche von Aluminium ein natürlicher, homogen geschlossener ca. 3 nm dicker Oxidfilm. Dieser Al₂O₃-Film richtet Wechselspannungen gleich und wirkt auf elektrische Ströme wie eine Diode. Wegen dieser physikalischen Eigenschaft zählt Aluminium wie auch z. B. Tantal zur Gruppe der Ventilmetalle (Tab. 2). Der Prozess der elektrochemischen Oxidation von Aluminium heißt „eloxieren“, die sich bildende Oxidschicht „Eloxal“. Beim porösen Oxid hängt die Schichtdicke nicht mehr

vom Oxidationspotential ab, sondern wächst linear mit der Zeit, sodass sich Oxidschichten von mehr als 100 μm erzeugen lassen. Diese mechanisch widerstandsfähigen Oxidschichten wurden vor allem zur Korrosionspassivierung von Aluminiumteilen im Flugzeugbau und bei der Veredelung von Haushaltswaren und Möbeln aus Aluminium eingesetzt.

Verwendet man Aluminium als Anode in einer elektrochemischen Zelle, lässt sich ein Oxidfilm mit Dicken weit größer als seine natürliche Dicke herstellen. Bei einem leitfähigen Elektrolyten fällt fast die gesamte Spannung über der Oxidschicht ab. Aufgrund des hohen elektrischen Feldes (9 MV/cm) in der Oxidschicht können die Ionen durch das Oxid driften, was zur elektrochemischen Oxidation von Aluminium führt:



Dabei findet an der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche die Aufspaltung von Wassermolekülen statt. Die entstehenden O²⁻- und OH⁻-Ionen reagieren direkt mit Al-Ionen oder driften aufgrund des Feldes durch das Oxid zum Metall. An der Metall/Oxid-Grenzfläche wird Aluminium in Al³⁺-Kationen oxidiert, welche dort entweder mit O²⁻- oder OH⁻-Anionen zu Al₂O₃ reagieren oder durch die Oxidschicht zum Elektrolyten driften.

Zur Bildung von porösen Al₂O₃-Schichten werden Elektrolyten mit einer geringen Auflösengeschwindigkeit von Al₂O₃ verwendet, z. B. Schwefel-, Phosphor- oder Oxalsäure bei niedrigen Temperaturen [13]. Das Oxidwachstum lässt sich in vier Regime unterteilen (Abb. 6). Zuerst bildet sich ein homogenes planares Barrierenoxid (Regime 1), das bis auf eine Dicke gemäß $d = 1,2 \text{ nm/V} \cdot U$ anwächst. Der Strom fällt in diesem Regime exponentiell ab. Unregelmäßigkeiten der Al₂O₃-Oberfläche führen zu einer Fokussierung der Feldlinien. Während dies bei nicht-oxidauflösenden Elektrolyten keine Auswirkungen hat, führen Unregelmäßigkeiten bei Elektrolyten mit geringer Al₂O₃-Löslichkeit zu einer felderhöhten Oxidauflösung. Vertiefungen in der

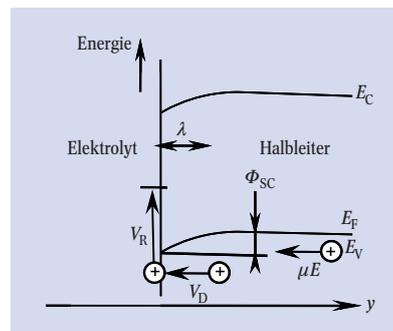


Abb. 4: Potentialverlauf über Si/HF-Grenzfläche vom p-Typ: Die Auflöserrate von p-Typ-Silizium ist limitiert durch den Transport eines Loches durch die Raumladungszone λ (bestimmt durch die Drift-Geschwindigkeit v_D) und durch die Reaktion an der Grenzfläche (bestimmt durch die Reaktions-Geschwindigkeit v_R). Bei hoch-resistivem Silizium limitiert außerdem die Beweglichkeit der Löcher im Silizium (bestimmt durch die Elektronendrift μE).

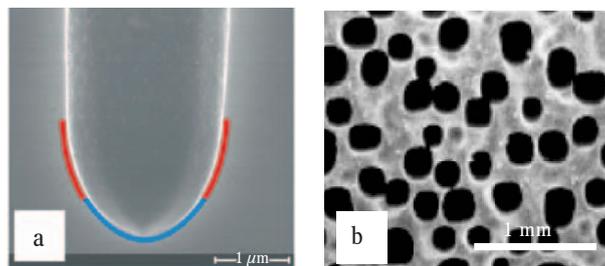
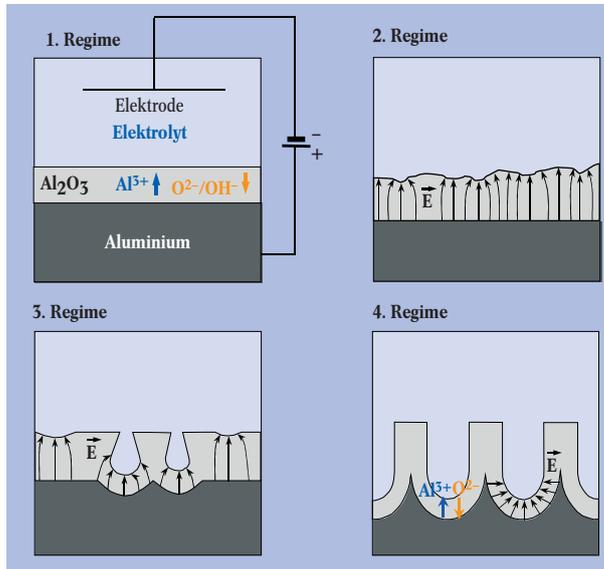


Abb. 5: REM-Detaillaufnahme des Bodens einer Makropore in n-Typ-Si. Der blau markierte Bereich der äußersten Porenspitze erscheint sehr glatt. Hier tritt während des Ätzprozesses Elektropolieren auf ($J = J_{PS}$). Der rot markierte Bereich erscheint rau und besitzt eine mikroporöse Siliziumschicht an der Porenwand (Es gilt $J < J_{PS}$). (b) REM-Aufnahme eines ungeordneten Makroporenarrays.

Barrierschicht entstehen und dienen als Keime zum Porenwachstum. Die Fokussierung der Feldlinien verstärkt die Ionendrift durch das Barrierenoxid in den Vertiefungen, sodass ein höheres Oxidwachstum an den Porenkeimen einsetzt und der Oxidationsstrom ansteigt (Abb. 6, Regime 2). Das Porenwachstum beginnt zufällig verteilt an der Al_2O_3 -Oberfläche (Abb. 6, Regime 3). In Regime 4 ist das Porenwachstum durch ein Gleichgewicht zwischen feldunterstützter Auflösung

Abb. 6:
Schematische Darstellung der Stadien des Porenwachstums:
► Regime 1: Wachstum des Barrierenoxides;
► Regime 2: Entstehung von Inhomogenitäten;
► Regime 3: Beginn des Porenwachstums;
► Regime 4: stabiles Porenwachstum.



von Al_2O_3 an den Porenböden und der Oxidbildung an der halbkugelförmigen Grenzschicht zwischen Oxid und Metall gekennzeichnet. Makroskopisch wächst die Porenfront homogen, da das Porenwachstum durch die chemische Auflösungsgeschwindigkeit des Oxides an der Elektrolyt/Oxid-Grenzfläche limitiert ist.

70 Jahre nach der Entdeckung von porösem Al_2O_3 erzielten Masuda und Fukuda im Jahre 1995 [2] einen großen Fortschritt bei seiner Herstellung. Die beiden Forscher beobachteten, dass sich die Porenböden in porösem Aluminiumoxid nach langen Anodisationszeiten im 2D-hexagonalen Gitter anordnen. Inzwischen ist es gelungen, geordnete Strukturen mit Porenabständen $a = 65, 100$ und 500 nm herzustellen [19]. Diese Selbstordnung tritt allerdings nur auf, wenn die Art der Säure, die Konzentration, die Temperatur und die Spannung zueinander passen. Numerische Auswertungen des Ordnungsgrades zeigen, dass die Größe der geordneten Domänen (in μm^2) mit der Zeit linear wächst (Abb. 7). Der maximale Durchmesser der Domäne beträgt typischerweise bis zu $30 a$, d. h. bei $a = 500$ nm ca. $15 \mu\text{m}$. Dies lässt sich auch mit der Paarverteilungsfunktion, d. h. dem Analogon der radialen Verteilungsfunktion in der Kristallographie, nachweisen. Neben der Verbesserung des Ordnungsgrades erhöht sich auch die Monodispersität des Porendurchmessers. Während bei ungeordneten Strukturen eine typische Standardabweichung der Porendurchmesserverteilung von 25 % numerisch ermittelt wurde, ergibt sich für geordnete Strukturen eine Standardabweichung von nur 8 % [19]. Jessensky et al. entwickelten 1998 ein Modell zur Beschreibung des geordneten Porenwachstums [20], das auf der Annahme basiert, dass die Umwandlung von Aluminium zu Aluminiumoxid zu einer Verdopplung des Volumens pro Al-Atom führt und somit mechanische Spannungen entstehen. Bei nichtporösen Oxidfilmen führt die Volumenausdehnung zu Verspannungen und damit zu einer Verformung des

Substrates. Bei porösen Oxidfilmen besitzt das System einen zusätzlichen Freiheitsgrad, da es mittels der Porosität die effektive Volumenausdehnung anpassen kann. Experimentell haben Jessensky et al. mittels gravimetrischer Messungen gezeigt, dass geordnetes Wachstum immer dann entsteht, wenn eine Volumenausdehnung um einen Faktor 1,2 auftritt [20]. Dies bedeutet aber auch, dass bei geordneten Wachstumsregimen immer die gleiche Porosität erhalten wird. In der Tat gelang es uns, mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu zeigen, dass für die geordneten Wachstumsregime immer dieselbe Porosität von ca. 10 % existiert [19]. Dies entspricht unter Berücksichtigung der entsprechenden Dichten genau einer Volumenausdehnung um einen Faktor 1,2. Da die Porosität in den geordneten Wachstumsregimes immer 10 % beträgt, lassen sich Voraussagen über neue geordnete Regime treffen, die aktuell Gegenstand weltweiter Forschungsbemühungen sind. Zusammengefasst gibt es ähnlich den Polymerketten auch ein Wechselspiel aus langreichweitigen mechanischen Kräften und kurzreichweitigen Barrierenkräften (Barrierenoxid), die zu einer langreichweitigen hexagonalen Ordnung führen. Da die Poren aber nicht wie die Wassertropfen beweglich sind, kann eine Ordnung hier nur mit dem Wachstum in der Tiefe auftreten. Die Ordnung der Porenböden wird mit der Zeit immer besser, sodass „polykristalline“ hexagonale Gitter entstehen (Abb. 7). Auch das Wachstum von porösem Aluminiumoxid lässt sich mathematisch mit einer linearen Stabilitätsanalyse darstellen [18].

Geführte Selbstorganisation

Alle oben beschriebenen Materialsysteme zeigen selbstorganisiertes Porenwachstum. Allerdings ist die Größe dieser geordneten Areale auf typisch 30 Porenabstände, eventuell bis zu 100 Abstände begrenzt. Perfekt geordnete Porenanordnungen sind mit diesen *bottom-up*-Strategien nicht möglich. Allerdings führt die geeignete Kombination von *top-down*, d. h. lithographischer Vorstrukturierung, und *bottom-up* zu perfekten Porenanordnungen. Dies kann man vergleichen mit polykris-

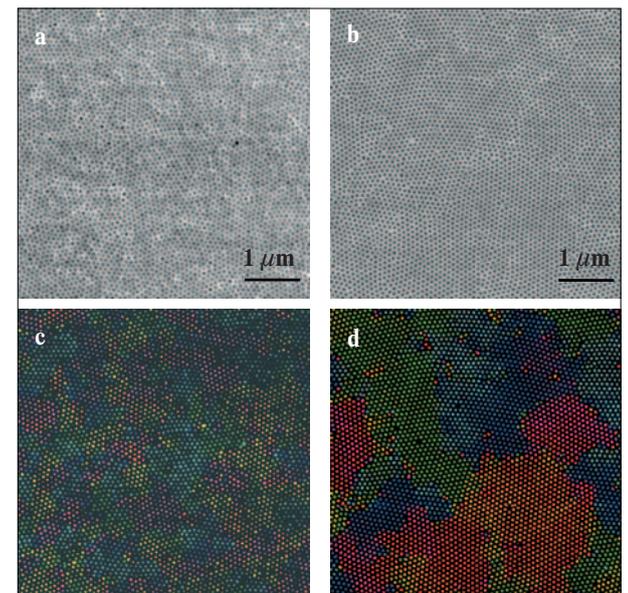


Abb. 7:
Mit wachsender Ätzzeit (links: 2 h, rechts: 24 h) wächst auch die Porenanordnung am Porenboden in porösem Aluminiumoxid. Das lässt sich bereits in den REM-Aufnahmen (a+b) erkennen, noch besser allerdings in der numerischen Auswertung der Domänen mittels Fehlerfarben (c+d) [19].

tallinem und einkristallinem Wachstum. Zum Wachstum von Einkristallen sind immer Saatkristalle notwendig. Hier entspricht die Lithographie den Saatkristallen. Durch lithographische Methoden, welche an die charakteristischen Porenabstände der Selbstordnungsprozesse angepasst sind, lassen sich Einkristalle⁴⁾ erreichen. Abhängig von dem charakteristischen Porenabstand sind

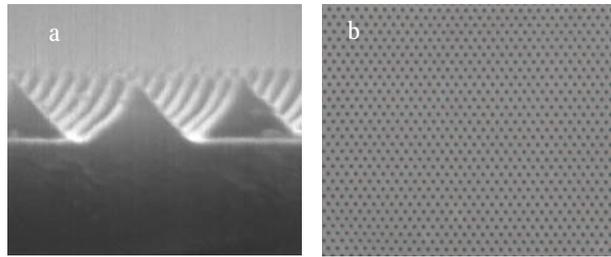


Abb. 8: Ein mit Hilfe eines Imprint-Stempels aus SiN-Pyramiden (a, REM-Seitenansicht) strukturiertes Aluminiumoxid zeigt eine regelmäßige, poröse Struktur (b) [9].

Elektronenstrahlolithographie, Photolithographie aber auch andere Verfahren wie Imprintlithographie (Abb. 8) oder Graphoepitaxie erfolgreich auf die unterschiedlichen Systeme angewandt worden (vgl. Tab. 1).

Anwendungen

Gut zehn Jahre nach Entdeckung der einzelnen Materialsysteme sind die ersten Prototypen von kommerziellen Anwendungen selbstgeordneter Porenstrukturen verfügbar. So zeigen diese Strukturen sehr interessante optische Eigenschaften für Sensoren und Filter. Weitere Anwendungen liegen bei der magnetischen Datenspeicherung, der Nanobiotechnologie, der nanoelektromechanischen Komponenten, der Brennstoffzellen, der passiven elektronischen Komponenten, der Katalyse und Filterung etc. Weitere Anwendungen werden kommen, wenn es diese Strukturen großtechnisch kommerziell zu erwerben gibt und die Preise sinken werden.

Nanophotonische Komponenten

Photonische Kristalle sind periodisch strukturierte Dielektrika, die eine Periodizität in zwei oder drei Dimensionen aufweisen. Sie wurden 1987 unabhängig voneinander von den amerikanischen Forschern Sajeev John und Eli Yablonovitch theoretisch vorhergesagt. Seither versuchen Materialforscher weltweit, solche Kristalle mittels Strukturierungsverfahren herzustellen. Im Rahmen des DFG-Schwerpunktes „Photonische Kristalle“ haben wir gemeinsam mit nationalen und internationalen Partnern seit 1999 zweidimensionale Photonische Kristalle aus makroporösem Silizium entwickelt und ihre fundamentalen Eigenschaften experimentell nachgewiesen: Existenz der photonischen Bandlücke, Wellenleiter, optische Schalter, Kopplung mit Quantendots etc. [21]. Im Jahr 2004 ist dann auch der Durchbruch in Richtung dreidimensionale Photonische Kristalle gelungen, die eine vollständige Bandlücke im infraroten Spektralbereich aufweisen [23]. Dabei wird der Porendurchmesser während des Wachstums periodisch moduliert.

Diese Arbeiten und das Materialsystem bilden die Grundlage für eine Reihe von Anwendungen in der optischen Kommunikationstechnologie und der Sensorik, wie z. B. einen integrierten Photonischer-Kristall-Sensor (Abb. 9). Dieses Bauelement basiert auf einer drastische Reduzierung der Lichtgeschwindigkeit in Photonischen Kristallen und somit einer effektiv erhöh-

ten Wechselwirkungszeit des Lichts mit dem zu analysierenden Gas [23]. Dadurch sind ultrakompakte und energiesparende optische Sensoren möglich, die zurzeit in einem vom BMBF geförderten Projekt mit den Firmen Dräger und Infineon Technologies entwickelt werden. Weitere Anwendungsfelder sind integrierte optische Sensoren für die Sicherheitstechnik, Energieversorgung, Umweltsensorik, Gebäude- und Klimatechnik, denen bisher Märkte aufgrund hoher Kosten verwehrt geblieben sind und die teilweise nur kleine Leistungsaufnahmen bei hoher Empfindlichkeit haben dürfen.

Eine weitere Anwendung von diesen Strukturen liegt im Bereich von UV-Passfiltern. Wird Licht entlang der Poren gestrahlt (nicht senkrecht dazu wie bei 2D-Photonischen Kristallen!), so wird das rote Licht selektiv herausgefiltert. UV/Rot-Abschwächungs-Verhältnisse von 10–20 dB ließen sich experimentell nachweisen [24]. Die Erklärung für dieses Phänomen ist noch umstritten, dennoch entwickeln Firmen wie Infineon Technologies und Lake Shore diese Technologie für großflächige Filter.

Nanomagnetische Speichermedien

Die Verfügbarkeit von ferromagnetischen Nanostrukturen, die einzeln ansteuerbar und nicht superparamagnetisch sind, wird immer relevanter im Hinblick auf höhere Speicherdichten. Nanostäbe mit Durchmessern von weniger als 10 nm können dabei eine wichtige Rolle spielen, da sie aufgrund ihrer Formanisotropie auch bei Raumtemperatur ferromagnetisch bleiben. Ein hexagonales Gitter mit einem Nanostababstand von 25 nm entspricht einer Informationsdichte von mehr als 1 Tbit/in², wenn jeder Nanostab ein Bit darstellt.

Zwischen 1970 und 1980 sind viele Arbeiten über ungeordnete Template aus porösem Al₂O₃ veröffentlicht

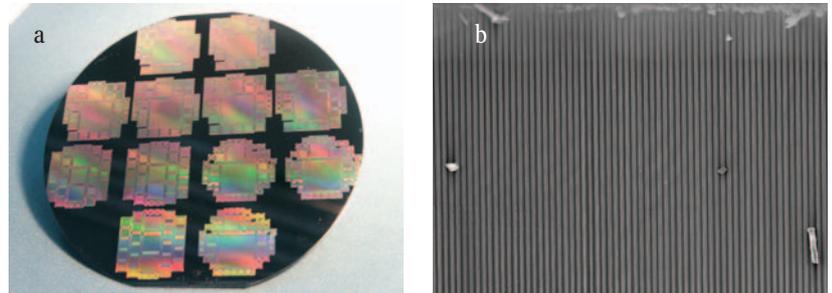


Abb. 9: ► a) 4"-Siliziumwafer mit zwölf Photonic-Kristall-Sensoren. ► b) Die rasterelektronenmikroskopische Seitenansicht des geätzten Sensors zeigt 350 µm tiefe, ganz gerade Poren in Silizium [23].

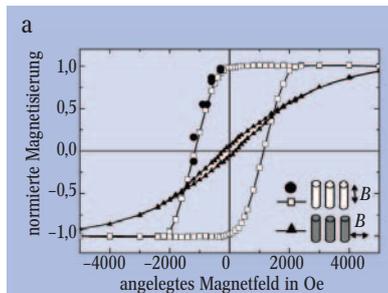
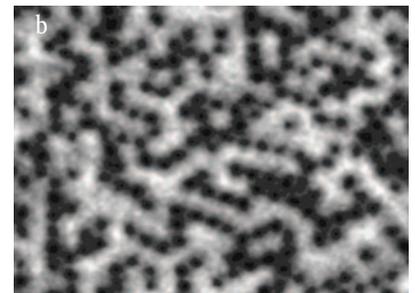


Abb. 10: ► a) SQUID-Hysteresekurve eines Nickel-Nanostabensembles für magnetische Felder senkrecht und parallel zur Stabachse.



► b) Magnetische Rasterkraftmikroskopie an derselben Nickelprobe: Wie der Schwarz-Weiß-Kontrast zeigt, sind die Stäbe alternierend magnetisiert [25].

4) Oft auch Monodomänen genannt.

