

Kobbernanostråde og kulstofnanorør

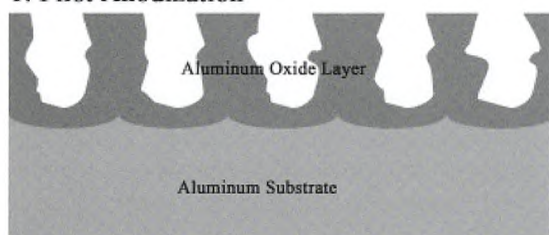
Af Aksel Nielsen og Frederik Hegaard, Institut for Fysik, Kemi og Farmaci, SDU

Denne artikel beskriver vores bachelorprojekt, hvor vi arbejdede med at lave kobbernanostråde, som kan bruges til at danne en bakteriedræbende overflade, samt at lave lange, ensformige kulstofnanorør. Disse nanorør vil efterfølgende kunne fyldes med metaller eller halvledende stoffer. Begge materialestrukturer vil have stor praktisk anvendelse, hvis der findes en stabil metode til deres dannelse, som kan skaleres op i så stor en målestok, at det giver mening i industriel sammenhæng.

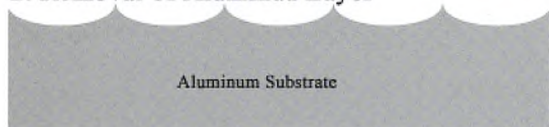
Dannelsen af porøs aluminiumoxid

I vores projekt har vi arbejdet på at danne en skabelon af aluminiumoxid. Dette blev gjort ud fra en velkendt process. For at lave skabelonen tages der udgangspunkt i et stykke rent elektropoleret aluminium. På aluminiumsstykket laves det, der kaldes en to-trins anodisering (effekten af dette kan ses på figur 1), hvilket gøres på følgende måde: Aluminiumsstykket placeres et par centimeter fra et andet stykke metal (her rustfrit stål) i låget af en beholder med oxalsyre ved 0°C, sådan at begge metalstykker er delvist nedsænked i væsken. Der sættes en spænding over metalstykkerne med aluminiumsprøven som anode. Derved trækkes en strøm i gennem væsken, som fungerer som elektrolyt, og der skabes et aluminiumoxidlag på aluminiumsstykkets ene side.

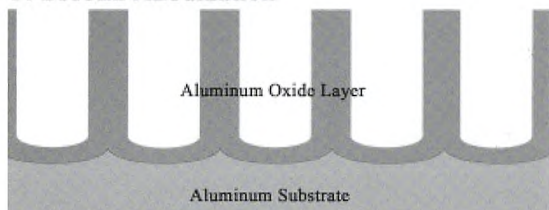
1. First Anodization



2. Removal of Alumina Layer



3. Second Anodization

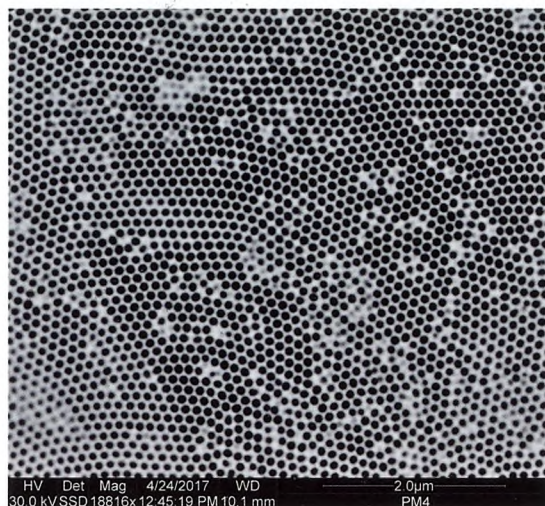


Figur 1. To-trins anodiseringsproces [1].

Aluminiumoxidlaget vokser langsomt, så længe spændingsforskellen bevares og strømmen løber. På grund af indre spændinger kommer der i starten af processen huller tilfældige steder i aluminiumoxidlaget. I takt med at aluminiumoxidlaget vokser, vokser hullerne sig til porer ned igennem aluminiumoxidlaget, og de

ændrer langsomt deres placering, så de ordner sig i et hexagonalt mønster i forhold til hinanden. Når opstillingen har kørt i 24 timer, er der skabt et aluminiumoxidlag på den ene side af aluminiumsstykket med den ønskede grad af orden. På aluminiumoxidlagets overflade er porerne tilfældigt fordelt, men dybere, i overgangen mellem aluminiumsstykket og aluminiumoxidlaget er porerne ordnet i et ensartet mønster.

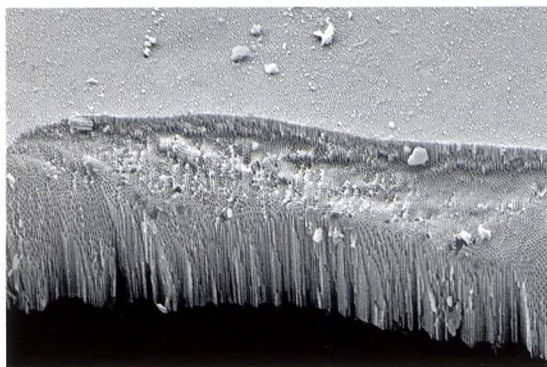
Når porerne er blevet dannet, ætzes størstedelen af aluminiumoxidlaget væk, sådan at det kun er den nederste del, det vil sige delen med de ordnede porer, der er tilbage. Så gentages anodiseringsprocessen. Aluminiumsstykket nedsænkes igen i oxalsyre, og der sættes spænding over. Fordi der denne gang er en smule af de ordnede porer tilbage, gror aluminiumoxidlaget med udgangspunkt i den ordnede struktur, og porerne vokser derfor helt ordnet denne gang. Efter 1 time i oxalysen er der dannet et aluminiumoxidlag med en tykkelse på 1,5 μm med ens porer ned igennem hele aluminiumoxidlagets tykkelse. Porerne har en ensartet størrelse og ligger i et ensartet hexagonalt mønster over hele aluminiumoxidlaget. På figur 2 kan strukturen af de ordnede porer ses fra toppen. Figur 3 viser et tværsnit af aluminiumoxidlaget, den øverste del af billedet er toppen af porerne, cirka halvvejs nede i billedet er aluminiumoxidlaget "brækket" så porelaget kan ses fra siden, i den øverste del af dette er aluminiumoxidlaget brækket lidt skævt, men længere nede er der brækket langs porerne og det ses derved at porerne ligger lige ned igennem oxidlaget.



Figur 2. Elektronmikroskopbillede af porestrukturen i aluminiumoxid set fra oversiden af aluminiumoxid laget.

Deponering af kobber

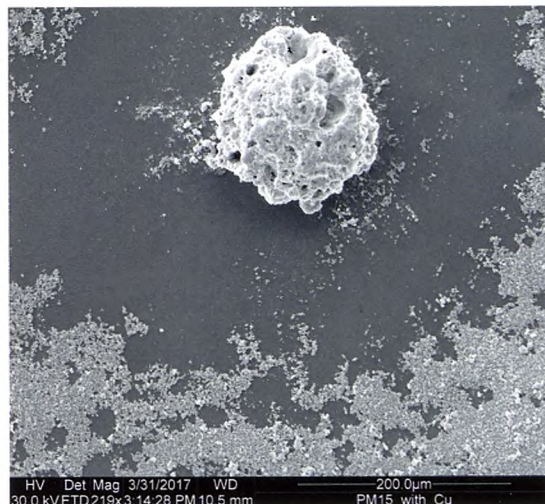
Når skabelonen er dannet, kan man arbejde videre med forskellige anvendelser. Vi havde to forskellige anvendelser, som vi arbejdede med. Vi arbejdede mest med at finde en metode til at fylde porerne præcist op med kobber. Kobber og kobberoxid har en bakteriedræbende effekt. Ved at putte kobber ned i porerne, er det kun toppen af kobbernanostrående der vil blive oxideret, hvilket medfører, at kobberionerne vil blive frigivet langsommere, end ved et rent stykke kobber. Dette betyder at materialet vil beholde sin bakteriedræbende effekt i længere tid. Udover dette er mængden af kobber der skal bruges per overfladeareal markant mindre i forhold til at bruge rent kobber, hvilket giver en økonomisk gevinst. Dette gør det meget attraktivt til anvendelse i bakteriedræbende overflader, der for eksempel vil kunne bruges på hospitaler og i andre sammenhænge, hvor det er vigtigt at mindske smittefare [2]. Derudover er kobbernanostråde lovende til brug i nanoelektronik [3].



Figur 3. Elektronmikroskop billede af porestrukturen i aluminiumoxidet set fra siden. Det synlige lag er aluminiumoxidlaget, under dette er aluminiumslaget, hvilket fremstår sort pga. den valgte kontrast.

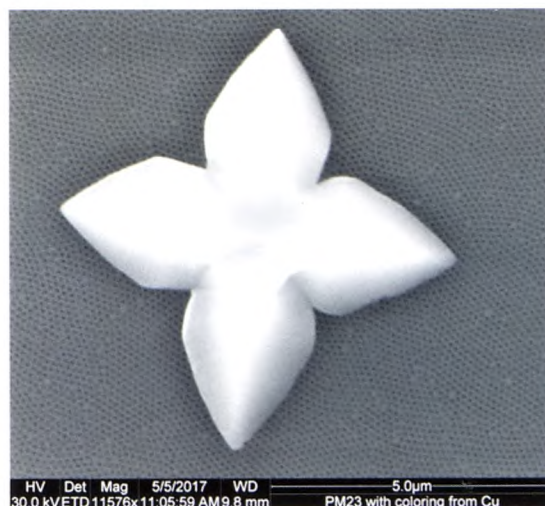
Man kan deponere kobber i ordnede aluminium-oxidporer på flere forskellige måder. Deponering med jævnstrøm er en metode, der har vist sig effektiv i forhold til at fylde porerne op på en kontrolleret måde, men det er også en meget tidskrævende metode, der er svær at skalere op til en industriel størrelsesorden. For at kunne fylde porerne ved brug af jævnstrøm-deponering skal aluminiumskabelonen med porerne igennem en række processer. Først fjerner man aluminiumstykket ved at ætse det væk, så man kun har det porøse aluminiumoxidlag tilbage. Herefter ætser man det lag af aluminiumoxiden, der lå tættest på aluminiumlaget uden porer, væk. Det betyder, at man ender med et oxidlag med ordnede porer, der er åbne i begge sider. På den ene side af oxidlaget lægges et ledende metal, ofte guld. Prøven nedsænkes dernæst i en væske med kobberioner og bruges som katode, hvorved kobberionerne først sætter sig på guldet i bunden af porerne og derefter begynder at fylde porerne op med kobber. Opfyldningen af porerne sker i et langsomt og ensartet tempo, der gør at det er muligt at få en stabil og ensartet opfyldningsgrad for små prøver. Fordi der er mange trin i processen, tager metoden lang tid. Hvis processen skal udføres på en stor prøve, bliver det svært at sikre at der ætzes ens over hele prøven, og

en ensartet ætsning er nødvendigt for at få ensartethed i det endelige resultat. Grunden, til at alle disse trin udføres, er at det aluminiumoxidlag der ligger neden under porerne, kaldet barriere-oxid laget, har en meget stor elektrisk modstand, der gør, at jævnstrøm ikke har nogen effekt før dette lag er fjernet eller gjort tyndere.



Figur 4. Elektronmikroskop billeder af eksempel på prøve med for stor mængde kobber deponeret i porerne og de derved dannede kobberdefekter på overfladen.

I dette projekt har der derfor i stedet været arbejdet med en metode, der benytter vekselstrøm til at fylde porerne op. Fordelen ved at bruge vekselstrøm frem for jævnstrøm er, at barriere-oxidlaget i bunden af porerne opfører sig som en ensretter, hvilket betyder, at det er ledende i katoderetningen, men kun meget svagt ledende i anoderetningen. Derfor er der en fordel ved at bruge vekselstrøm, da metoden kan bruges på samme måde som jævnstrøm, men i stedet for at skulle igennem en masse indledende trin, kan prøven bruges som den er, efter der er dannet aluminiumoxidlaget med de ensartede porer.



Figur 5. Elektronmikroskopbilleder af eksempel på prøve med tilpas mængde kobber deponeret i porerne og en meget lille kobberkrystal. Andre optagelser forskellige steder på prøven viser at porerne er fyldte.

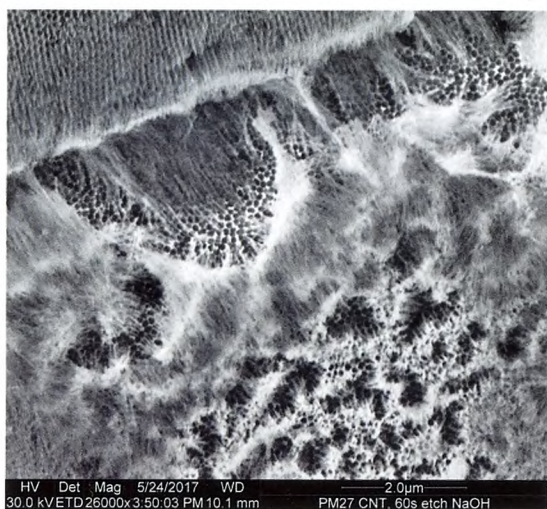
Problemet med vekselstrøm i forhold til jævnstrøm er, at det er svært at styre, hvor meget porerne fyldes, og hvornår de er helt fyldte. Hvis spændingsforskellen

bevares efter at porerne er fyldte, lægger kobberet sig oven på aluminiumoxiden. Dermed kan der dannes et tykt kobberoxidlag, og noget af fordelene ved at opbevare kobberet i aluminiumoxidporerne går tabt. Det lykkedes dog at finde en metode at få et rimelig ensartet resultat uden væsentlig deponering på overfladen. Vi fandt en god metode ved at prøve os frem og forsøge at fylde porerne ved varierede spændinger og over varierende tidsrum, indtil der til sidst begyndte at komme resultater, hvor det med et elektronmikroskop så ud til, at porerne var fyldt til randen, som ønsket.

På figur 4 er vist et eksempel på hvordan overfladen af aluminiumoxidlaget ser ud når porerne er overfyldt med kobber. Den mørke del af billedet er det porøse oxidlag, mens resten er kobber. Når porerne blev overfyldt kom det til udtryk ved at der lå kobber på det meste af overfladen og der blev dannet forskellige former af sammenklumpninger på overfladen. På figur 5 er vist et eksempel på en vellykket fyldning på en anden prøve. Igen er det mørke område det porøse oxidlag, hvori porestrukturen kan anes. På denne prøve blev der observeret blomsterlignende strukturer som den vist på billedet fordelt ud over prøven med stor spredning. Dette indikerer at porerne lige akkurat er fyldte og da de blomsterlignende klumper ligger med stor afstand til hinanden, er oxidering af disse ikke et problem da der stadig vil være kontakt til kobberet i porerne. Bemærk den store størrelsesforskel på strukturen i figur 4 og 5.

Deponering af kulstof

Ud over at deponere kobber, arbejdede vi også med at danne kulstofnanorør i vores aluminiumoxidporer. Der findes forskellige måder at danne kulstofnanorør på, men fordelene ved at bruge en skabelon er, at de rør der laves, kan laves lige så lange og lige som porerne i skabelonen. Samtidig er de kulstofnanorør, der dannes, åbne i toppen, så der kan deponeres metaller ned i kulstofnanorørene så længe at de opbevares i skabelonen. Der kan fx deponeres platin, som kan bruges som elektrokatalysator til brændselsceller [4], eller der kan deponeres silicium med henblik på brug i solceller [5].



Figur 6. Elektronmikroskopbilleder af eksempel på prøve med kulstofnanorør efter blotlægning ved ætsning med NaOH.

Indersiden af porerne belægges med kulstof ved hjælp af mikrobølgeaktiveret plasmaforstærket kemisk dampaflejring (plasma enhanced chemical vapor deposition) mens prøven holdes ved 600°C, der ligger lige under aluminiums smeltepunkt på 660°C. For at finde ud af hvorvidt der er deponeret kulstofnanorør eller ej, har vi været nødt til at ætse en del af aluminiumoxidlaget væk. Derved bliver de formodede kulstofnanorør fritlagte på overfladen og kan ses med et elektronmikroskop.

På figur 6 er vist et elektronmikroskopbillede af en prøve hvor der i det porøse oxidlag er deponeret kulstofnanorør og derefter er en del af porestrukturen ætset væk med NaOH for at blotlægge nanorørene. Rundt omkring på billedet, særligt i den nederste højre del, kan noget af porestrukturen anes. Når dele af nanorørene er fritlagt knækker de og lægger sig i klumper oven på prøven. Dette kommer til udtryk ved de områder på billedet der ser lidt "uldnede" ud, fx lige midt i billedet og helt ude til venstre i den nederste halvdel af billedet.

Eksperimentelt bachelorprojekt

I løbet af de tre år som en fysikbachelor varer, er det begrænset, hvor meget vi som studerende får arbejdet med eksperimental fysik. Rigtig meget af det, vi gennemgår i løbet af sin bachelor, er det fundament, man skal bruge videre på sin uddannelse. Der bliver derfor brugt meget tid på meget grundlæggende fysik, som for eksempel klassisk mekanik. Tit har man set forsøgene, der hører til denne grundlæggende fysik, allerede i gymnasiet, og forsøgene er oftest demonstrationsforsøg, hvor man følger en manual slavisk og ikke selv har indflydelse på forsøgsopstilling. Det kan også være fag, hvor det simpelthen ikke er muligt at inddrage eksperimenter i undervisningen, da der skal bruges for dyrt eller specialiseret udstyr. Derfor takker vi tidligere lektor Per Morgen, nu emeritus, for frivilligt og uden omkostninger for instituttet at have stillet sit udstyr, ideer og tid til rådighed for os i dette projekt.

Det har derfor været en kæmpe fornøjelse at få lov til at lave et eksperimentelt bachelorprojekt. Her kom vi virkelig tæt på nogle af de udfordringer, der tilsyneladende kan opstå ud af den blå luft, og vi fik arbejdet med, hvordan man griber dem an. Vi fik oplevet hvordan en hel arbejdsdag let kommer til at gå med at løse et pludseligt opstået problem i stedet for at arbejde på det, der var planlagt. Den glæde og lettelse man oplever, når man efter flere måneder får det resultat, man har ledt efter. At den bagvedliggende teori ikke bare er noget, der foregår i en bog, men i den grad har betydning for den virkelige verden.

En anden fordel ved at lave et bachelorprojekt med en eksperimentel del, frem for et rent teoretisk projekt er, umiddelbart virker mere interessant for personer, der ikke lige arbejder inden for samme felt. Det nåede vi også at have gavn af, da vi deltog i Dansk Fysisk Selskabs årsmøde med en poster for vores projekt. Her lykkedes det os at vinde en pris for bedste posterpræsentation, hvilket nok i nogen grad skyldtes, at en god del af de andre poster var for teoretiske projekter eller simuleringer, hvor det kan kræve en større baggrundsviden om

emnet for at kunne forstå hvad projektet går ud på.

Vores bachelorarbejde bygger videre på det arbejde der blev lavet af Esben Nielsen og Daniel Drasbæk i deres respektive specialer [6,7].

Litteratur

- [1] M. Mohajeri og H. Akbarpour (2013) *Knowledge-based prediction of pore diameter of nanoporous anodic aluminum oxide*, J. Electroanal. Chem., bind **705**, side 58, fig 1, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.07.026>.
- [2] M. A. B. Naafs (2017) *Antimicrobial Properties of Copper and Copper Alloys for Infection Control*, <https://infectioncontrol.tips/2017/08/09/antimicrobial-copper/>
- [3] R. Inguanta, S. Piazza og C. Sunseri (2009) *Influence of the electrical parameters on the fabrication of copper nanowires into anodic alumina templates*, Applied Surface Science, bind **255**, side 8816–8823.
- [4] L. Zhaolin, L. Xuanhao, Y. L. Jim, Z. Weide, H. Ming og M. G. Leong (2002) *Preparation and Characterization of Platinum-Based Electrocatalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Langmuir, bind **18**, side 4054–4060.
- [5] Z. Fan, H. Razavi, J.-W. Do, A. Moriwaki, O. Ergen, Y.-L. Chueh, P. W. Leu, J. C. Ho, T. Takahashi, L. A. Reichertz, S. Neale, K. Yu, M. Wu, J. W. Ager og A. Javey (2009) *Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates*, Nature Materials, bind **8**, side 648–653.
- [6] E. S. Nielsen (2012) *Growth of nanowires of Ni and nanotubes of C inside the pores of a self organized nanoporous structure of alumina*, Master Thesis, SDU.
- [7] D. B. Drasbæk (2016) *Structuring of Materials on the Nanoscale for Photovoltaic Applications: First step - Deposition of Carbon Nanotubes into Nanoporous Aluminum Oxide*, Master Thesis, SDU.



Aksel Nielsen (tv.) og Frederik Hegaard (th.) er begge fysikstuderende på SDU. De er på nuværende tidspunkt i gang med 2. semester af deres kandidat som udvekslingsstuderende på Nanyang Technological University i Singapore, hvor de udforsker nogle af de forskellige områder indenfor fysik, såsom økonofysik og medicinsk fysik.

PFEIFFER VACUUM

Vacuum pumper

To-trins olielamelpumper
Promotionpris fra DKK 8.000

Tlf. 3166 8708
Lars.Scholte@pfeiffer-vacuum.dk
www.pfeiffer-vacuum.com

KVANT på Facebook

KVANT har sin egen Facebookside:

KVANT.fysiktidsskrift

som 718 personer “synes godt om”, ligesom 722 personer følger siden. Du kan være med til at udbrede kendskabet til KVANT ved at “synes om” siden. Desuden bliver du så informeret om kommende arrangementer i udgiverforeningerne, og du får også en forsmag på indholdet af de kommende nummre. Julie Søgaard fra Astronomisk Selskab er redaktør af siden.

