Orientierte Abscheidung von Oxyd bei der anodischen Oxydation

Autor(en): **Huber, K. / Bieri, B.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **21 (1948)**

Heft V

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-111916

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Orientierte Abscheidung von Oxyd bei der anodischen Oxydation[1])

von **K. Huber** und **B. Bieri.**

(5. VIII. 48.)

Problemstellung. Schaltet man einen in Natronlauge eingetauchten Zinkstab als Anode, so tritt mit steigender Badspannung bei etwa 1,5 ... 2 Volt, Passivierung ein. Das Zink bedeckt sich mit einer Oxydschicht, die anfangs nur sehr dünn ist, mit länger dauernder Behandlung, aber bis zu Dicken von einigen μ heranwächst. Auf Grund der morphologischen Eigenschaften solcher dickerer Schichten, insbesondere der polarisationsoptisch nachgewiesenen, geregelten Porenstruktur[2]) wurde die Vermutung ausgesprochen[3]) das Zink gehe bei der anodischen Oxydation in Oxyd über, *dessen Gitter nach demjenigen des Muttermetalles orientiert ist,* und das Oxyd zerfalle erst in einigem Abstand von der Metalloberfläche in ein Haufwerk kleiner, ungeordneter Kristallite. Experimentell musste der Effekt der Orientierung am ehesten an Schichten nachzuweisen sein, die noch sehr dünn sind. Die in der vorliegenden Mitteilung geschilderten Versuche hatten zum Ziele, diesen Nachweis zu erbringen.

Die Herstellung der Schichten. Von den erhaltenen Untersuchungsergebnissen sind hier der Einfachheit halber nur jene dargestellt, die sich auf die *Basisfläche von Zinkeinkristallen* beziehen. Nach dem Bridgmanverfahren wurden Zinkeinkristallstäbe von einigen mm Durchmesser hergestellt und zerrissen. Zur Erzielung einheitlicher Oberflächenverhältnisse wurden die als Reissflächen auftretenden Basisflächen elektrolytisch nachpoliert[4]). Die Anodisierung erfolgte in 1-n. NaOH bei Raumtemperatur und mit stabilisierter Stromstärke[5]). Dabei ging das Metall zuerst jeweils aktiv in Lösung, bis nach einigen Sekunden bis Minuten der Passivierungssprung eintrat. Nach bestimmten Zeiten, vom Eintritt der Passivierung an gerechnet und nachstehend als Anodisierungszeit bezeichnet, wurde die anodische Behandlung abgebrochen, und die auf dem Metall entstandene Schicht gewaschen, getrocknet und isoliert. Die folgenden drei *Entwicklungsstadien der*

Schichten werden anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und von Elektronen- bzw. Röntgenbeugung miteinander verglichen:

	Stromdichte	Anodisierungszeit	Schichtdicke	El. mikr. Aufnahme	Elektronen- bzw. Röntgenbeugung
„sehr dünne Schichten"	10 mA/cm²	1 sek.	100...150 Å	Fig. 1	Fig. 4
„dünne Schichten"	100 mA/cm²	2 min	0,2...0,4 μ	Fig. 2	Fig, 5
„dickere Schichten"	200 mA/cm²	2 Stdn.	einige μ	—	Fig 6

Die Präparierung der Schichten für die Untersuchung mittels Elektronenstrahlen soll an dieser Stelle nur in Stichworten erwähnt werden: Aufkleben eines Polystyrolplättchens auf die oxydbedeckte Metalloberfläche, Weglösen des Zinkmetalls mit Quecksilber, Auflegen der Schicht auf das Trägernetzchen, Weglösen des Polystyrols mit Äthylbromid.

Sehr dünne Schichten lassen sich nicht in dieser Weise, freitragend, präparieren, da sie bei der Isolierung zusammenbrechen. Es erwies sich als zweckmässig, die Oxydschicht nach dem Weglösen des Quecksilbers und vor der Entfernung des Polystyrols mit einem aufgedampften, feinen Quarzfilm zu verstärken, der als Objektträger wirken kann und seinerseits erfahrungsgemäss keine störende Eigenstruktur hat und auch keine störenden Beugungserscheinungen gibt.

Für die Röntgenuntersuchung ist die auf das Polystyrolplättchen aufgeklebte Oxydschicht ohne weitere Massnahmen verwendbar, da Polystyrol mit Röntgenstrahlen keine störenden Interferenzen gibt.

Elektronenmikroskopische Untersuchung. Fig. 1 zeigt das Bild einer sehr dünnen Schicht; diese besitzt anscheinend einen etwas schuppigen Bau, hat aber im übrigen noch keine auffallende Struktur. Fig. 2 zeigt das Bild einer dünnen Schicht. Im Gegensatz zu der sehr dünnen ist sie für Elektronen nur noch schwer durchstrahlbar; sie weist aber schon die für dickere Schichten so charakteristische Porenstruktur auf.

Dickere Schichten können elektronenmikroskopisch nicht mehr untersucht werden. Lichtmikroskopische Aufnahmen sind in frühern Arbeiten[2]) schon mehrfach gegeben worden, so dass sich hier die Beifügung solcher Bilder erübrigt.

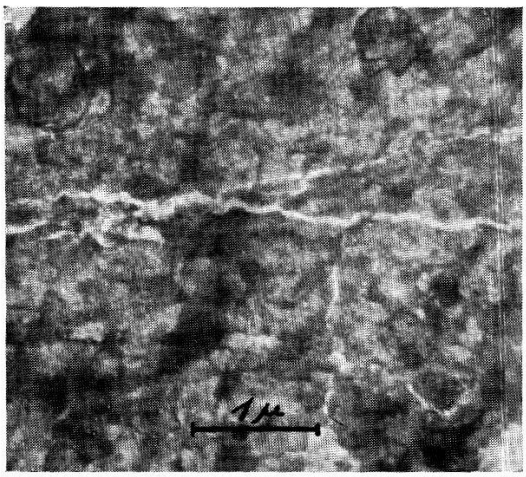

Fig. 1.

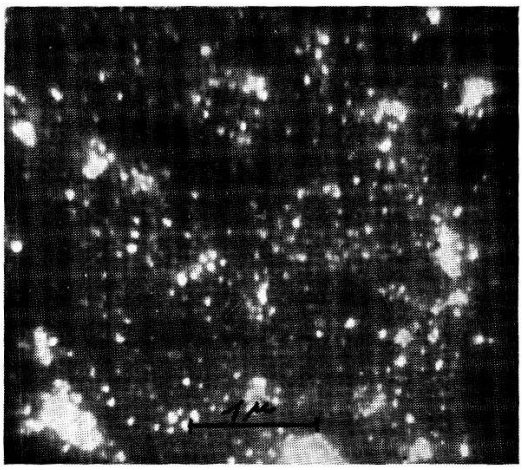

Fig. 2.

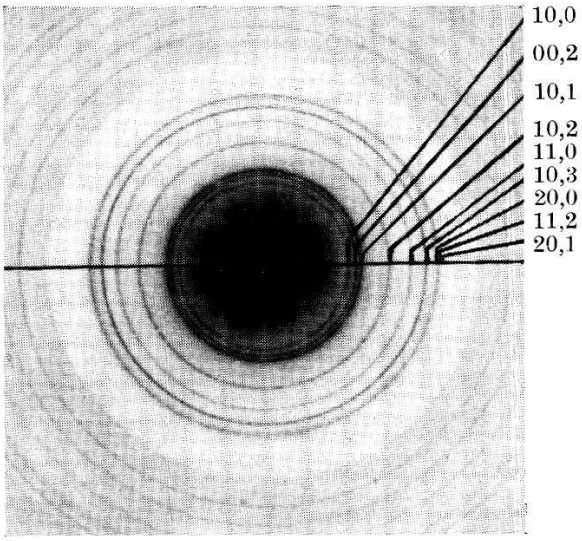

Fig. 3.

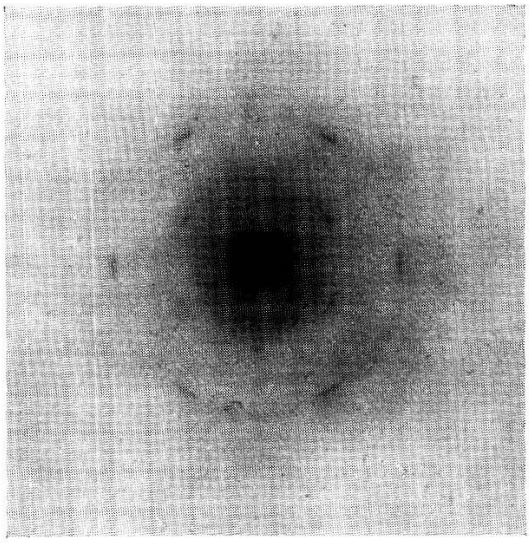

Fig. 4.

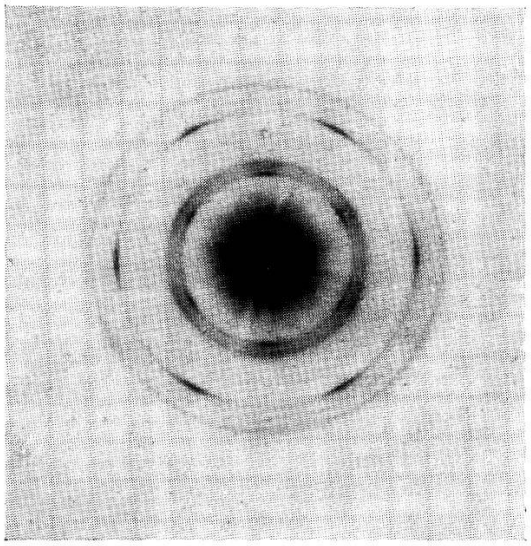

Fig. 5.

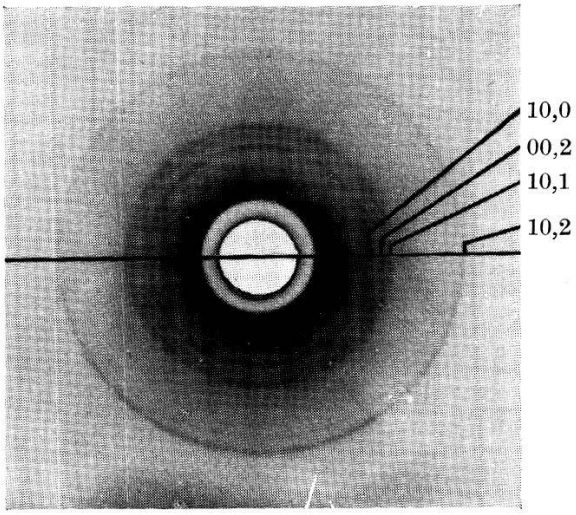

Fig. 6.

Beugung von Elektronen- bzw. Röntgenstrahlen. Zum Zwecke der Übersicht und des Vergleichs ist in Fig. 3 das Elektronenbeugungsdiagramm eines Zinkoxydrauches wiedergegeben. Die Indizes einiger Reflexe sind angeschrieben. Die folgenden Diagramme stammen von den untersuchten Oxydschichten. In allen Fällen stand die Schicht senkrecht zum Primärstrahl.

Fig. 4 gibt das Elektronenbeugungsdiagramm der in Fig. 1 abgebildeten, also einer sehr dünnen Schicht wieder. Es treten nur die Interferenzen der Prismenflächen (10.0) und 11.0) auf. Da die Elektronenbeugung unter sehr spitzem Winkel erfolgt, bedeutet dies, dass die beiden Prismenflächen, somit die C-Achse des Zinkoxyds annähernd senkrecht zur Schichtebene stehen. Für das Auftreten des Reflexes (10.0) beträgt bei der gewählten Strahlspannung (ca. 40 kV) der Winkel zwischen Primärstrahl und Prismenfläche etwa $\frac{1}{2}^0$, für (11.0) etwa 1^0. Aber auch in der Richtung der A-Achsen ist parallele Ausrichtung festzustellen, wie aus der Auflösung der Interferenzringe der beiden Prismenflächen in je sechs Punkte hervorgeht.

Das Oxyd in den sehr dünnen Schichten ist demnach weitgehend geordnet. Dabei steht die C-Achse senkrecht zu der Schichtebene, und, da es sich um Basisdeckschichten handelt, parallel zur C-Achse des Zink-Muttermetalles. Es kann kaum ein Zweifel bestehen, dass diese Ordnung in der Schicht auf ein orientiertes Aufwachsen des hexagonal kristallisierenden Oxyds auf das ebenfalls hexagonale Muttermetall zurückzuführen ist.

In Fig. 5, dem entsprechenden Diagramm der Schicht von Fig. 2, also einer dünnen Schicht, sind die Schwerpunkte auf den Ringen der Prismenflächen relativ schwächer, und andere Interferenzen treten hinzu. Somit überlagern sich dem orientierten Oxyd, wenn die Schichtdicke zunimmt, nicht geordnete Oxydkristallite, was sich so interpretieren lässt, dass immer noch die dem Metall anliegende Lage der Oxydschicht orientiert ist, dass aber mit steigendem Abstand von der Metalloberfläche die Orientierung verloren geht.

Im Hinblick auf die Ergebnisse Finch's[6]) an Luftoxydschichten sei erwähnt, dass die Durchmesser der Interferenzringe des „Schichtoxyds" höchstens sehr wenig von denjenigen des „Rauchoxyds" (Fig. 3) abweichen; das Schichtoxyd hat daher, jedenfalls im isolierten Zustande, kein verzerrtes Gitter.

Dickere Schichten endlich, die mit Elektronen nicht mehr durchstrahlbar sind, lassen sich in ganz analoger Weise mit Röntgenstrahlen untersuchen. Beim Vergleich der Diagramme ist lediglich

zu berücksichtigen, dass die Ablenkungswinkel der Röntgenstrahlen viel grösser, die Radien der Interferenzringe denen der Elektronenbeugung nicht proportional sind. Fig. 6 zeigt das Röntgendiagramm einer dickeren Schicht. Die Ringe sind nicht ringsherum gleich scharf und getrennt, weil das Präparat ein rechteckiges Plättchen war. Trotzdem erkennt man leicht, dass keine bevorzugte Orientierung mehr vorliegt. Das Resultat stimmt überein mit dem früherer Versuche[2]), bei welchen Schichtsplitter senkrecht zur Schichtnormalen durchstrahlt wurden, und die ebenfalls keine Andeutung eines Faserdiagramms wahrnehmen liessen. Offenbar ist in den dickeren Schichten der Anteil des orientierten Oxyds viel zu klein im Verhältnis zur Gesamtmasse, als dass er im Beugungsdiagramm noch erkannt werden könnte.

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, dass in sehr dünnen, anodisch erzeugten Oxydschichten auf Zink das Oxydgitter weitgehend orientiert ist. Solche Schichten zeigen noch keine Poren.

Mit steigender Schichtdicke nimmt der relative Anteil an orientiertem Oxyd ab und die charakteristische Porenstruktur stellt sich ein.

Es ist zu schliessen, dass das Gitter des Muttermetalles dem Oxyd der Schicht die beobachtete Orientierung aufprägt. Bei zunehmender Schichtdicke dürfte daher immer die das Muttermetall berührende Lage der Schicht den orientierten Anteil des Oxyds enthalten.

Das in dieser Arbeit benutzte Elektronenmikroskop (Trüb-Täuber) stand dank der Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes zur Verfügung.

Anorg. chemisches Institut der Univ. Bern, August 1948.

LITERATUR.

[1]) Siebente Mitteilung der Reihe: Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten. Vgl. 6. Mitt. im Journ. coll. sci. **3**, 197 (1948).

[2]) K. Huber, Z. Elektrochem. **48**, 26 (1942); Helv. chim. acta **26**, 1037. 1253 (1943); **27**, 1443 (1944).

[3]) K. Huber, Vortrag an der Winterversammlung der Schweiz. chem. Ges., Febr. 1948; ref. in Chimia **2**, 121 (1948).

[4]) Im wesentlichen nach W. H. J. Vernon und E. G. Stroud, Nature **142**, 477 (1938).

[5]) Eine ausführliche Darstellung erfolgt in der Diss. B. Bieri.

[6]) G. J. Finch und Mitarbeiter, Proc. Roy. soc. **141**, A 398 (1933); Proc. phys. soc. **46**, 148 (1934); Trans Far. soc. **31**, 1051 (1935).