

Stefan Ostendorp

**Anodic Aluminum Oxide for Surface
Nano-Structuring Purposes**

– 2017 –

Experimentelle Physik

Dissertationsthema

Anodic Aluminum Oxide for Surface Nano-Structuring Purposes

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

im Fachbereich Physik

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Stefan Ostendorp

aus Bocholt

– 2017 –

Dekan:

Prof. Dr. Michael Klasen

Erster Gutachter:

Prof. Dr. Gerhard Wilde

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Harald Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

Abstract

In this work, anodic aluminum oxide (AAO) in general as well as its use for surface nano-structuring purposes in particular were investigated.

The anodization process of high purity aluminum to anodic aluminum oxide was studied intensively. The focus was on regular hexagonal pore formation in oxalic and phosphoric acid-based electrolytes. Therefore a quantitative regularity analysis tool was developed. This tool is based on the graphical recognition of individual pores in scanning electron microscopy micrographs and their geometrical analysis in terms of a hexagonal arrangement. In a quantitative discussion and comparison to other regularity analysis methods, this newly proposed tool was proven to provide a reliable measure for the regularity of anodic aluminum oxide.

In a second step, technological approaches were made. Significant improvements of the anodization setup, in particular of the cooling concept, were realized. On one hand, these provide more stable anodization conditions and even extend the range of possible anodization parameters on the other hand. This extension of the anodization temperature range render a new methodological approach possible. The so-called "ice-assisted anodization" provides very slow and well controlled anodizations at elevated voltages by introducing a protective ice layer. This allows the fabrication of ultra-thin alumina membranes for surface nano-structuring purposes at combinations of electrolyte and anodization voltage, never reported before. Another new methodological approach is based on the improved cooling concept in combination with a specific sequence of ramped anodizations and etching steps. This so-called "step & hold" anodization route allows to fabricate regular anodic aluminum oxide under moderate electrical currents at anodization potentials higher than reported before in literature for this specific electrolyte.

With the ability to quantify the regularity of anodic aluminum oxide as well as with very stable anodization conditions in general, two proposed anodization regimes, the so-called mild and hard anodizations, were investigated and compared in detail. In particular, the effect of different electrolyte concentrations and temperatures on the regularity for a given anodization potential were studied. Results regarding a temperature independence for both regimes were illustrated and discussed. It was found, that regular pore formation and its collapse again are mainly governed by an electrolyte deterioration. General rules for adjusting the electrolyte concentration to obtain regular pore formation at different anodization potentials were derived from the obtained data. To conclude these synthesis aspects, the regularity data was used to modify an existing

growth model to fit the recent observations.

In order to reveal the growth mechanism of anodic aluminum oxide in more detail, anodic aluminum oxide structures prepared in oxalic, sulfuric and phosphoric acid solutions were investigated by means of thermal, microstructural and chemical composition analyses. These investigations were able to identify and quantify independent phase changes in the anodic aluminum oxide, highlighting its composite structure. In simultaneous differential thermal analysis, thermogravimetry and mass spectroscopy, the evolution from amorphous as-prepared anodic aluminum oxide to a nano-crystalline binary compound structure was observed. Each individual state was characterized by transmission electron microscopy. A qualitative discussion of these investigations supported a complex evolution of the microstructure depending on thermally activated and governed desorption and diffusion processes of incorporated ion species in the anodic aluminum oxide.

Finally a number of possible applications of anodic aluminum oxide in sensing, energy harvesting and generic use for fundamental physical investigations were presented and discussed. The use of anodic aluminum oxide as a template for a gas sensing active material was illustrated on the example of zinc oxide coated structures. these proof of concept experiments showed reasonable sensing properties, but drawbacks in the practical applicability. In a second sensing approach, pH values of liquids were characterized by organic layer-by-layer structures, supposedly enhanced by the increased surface to volume ratio provided by the anodic aluminum oxide structure, in which the sensor is embedded. In this case it turned out that the sensing effect interacts non-beneficially with the optical properties of the used template during the optical readout process. For energy harvesting applications a concept of an anodic aluminum oxide-based performance enhancement of a photovoltaic cell was proposed. For an organic solar cell system, proof of principle devices were fabricated and characterized. Here, the conceptual idea was not proven to its full extend due to technical obstacles in cell fabrication. To finally highlight the possible use of anodic aluminum oxide template structures for fundamental physical property investigations, quasi one-dimensional molecular diffusion along the pores in anodic aluminum oxide was measured qualitatively. For this purpose, exemplary molecular species were applied to an anodic aluminum oxide membrane by vacuum deposition. After diffusion heat treatment, their distribution along the pore channels were measured via energy dispersive X-ray analysis.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde anodisches Aluminiumoxid (AAO) im Generellen, als auch seine Anwendung für die Herstellung von Oberflächennanostrukturen im Speziellen unter verschiedenen Aspekten untersucht.

Die Anodisierung von hochreinem Aluminium zu anodischem Aluminiumoxid wurde im Detail untersucht. Der Fokus lag hierbei auf einer regulären, hexagonalen Porenbildung in Elektrolyten auf Basis von Oxalsäure und Phosphorsäure. Aus diesem Grund wurde eine quantitative Regularitätsanalyse entwickelt. Dieses Hilfsmittel basiert auf einer visuellen Erkennung von individuellen Poren in Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops sowie deren geometrischer Analyse im Hinblick auf eine hexagonale Anordnung. Mittels einer quantitativen Diskussion und eines Vergleichs dieser Regularitätsanalyse mit früheren Methoden zur Bestimmung des Ordnungsgrads von anodischem Aluminiumoxid, wurde die Gültigkeit und Leistung dieses neuartigen Hilfsmittels belegt.

Im nächsten Schritt wurden eher technologische Ansätze verfolgt. Signifikante Verbesserungen des Anodisierungsaufbaus, insbesondere des Kühlkonzepts, wurden getätigt, die auf der einen Seite stabilere Anodisierungsbedingungen schufen, auf der anderen Seite sogar den möglichen Parameterbereich für Anodisierungen erweiterten. Die Erweiterung des Temperaturbereichs hatte hierbei einen neuen methodischen Ansatz ermöglicht. Die sogenannte „ice assisted“ Anodisierung ermöglicht sehr langsame, wohl kontrollierte Anodisierungen bei erhöhten elektrischen Spannungen durch die Nutzung einer schützenden Eisschicht. Dies erlaubt im Allgemeinen die Herstellung von ultra-dünnen Aluminiumoxid Membranen, die für die Oberflächennanostrukturierung genutzt werden können und welche zuvor noch nie für diese Kombination aus Elektrolyt und Anodisierungsspannung realisiert wurden. Ein weiterer neuer methodischer Ansatz basiert ebenfalls auf der verbesserten Kühlung sowie einer speziellen Sequenz von Anodisierungen mit steigender Spannung sowie dedizierten Ätzschritten. Diese sogenannte „Step & Hold“ Anodisierungsprozedur erlaubt es regulär geordnetes anodisches Aluminiumoxid unter gemäßigten Bedingungen bei höheren Anodisierungsspannungen zu erzeugen als bisher für diesen Elektrolyten in der Literatur berichtet wurde.

Mit der Fähigkeit die Ordnung einer Porenstruktur zu messen sowie der generell sehr stabilen Anodisierungsbedingungen wurden die zwei Anodisierungsregime, welche als milde und harte Anodisierung bezeichnet werden, im Detail untersucht und verglichen. Insbesondere der Einfluss verschiedener Elektrolytkonzentrationen sowie Temperaturen auf die resultierende Porenregularität bei gegebener Anodisierungsspannung wurde be-

stimmt. Resultate, die eine allgemeine Temperaturunabhängigkeit nahelegen, wurden dargestellt und diskutiert. Es wurde festgestellt, dass reguläres Porwachstum eher vom Zustand des Electrolyten, also seiner Alterung sowie von im Elektrolyten gelösten Ionen abhängt. Generelle Gesetzmäßigkeiten, wie dass die Konzentration des Electrolyten angepasst werden muss, um bei unterschiedlichen Anodisierungsspannungen reguläres Porwachstum zu erzielen, wurden anhand empirischer Daten abgeleitet. Zum Abschluss der Syntheseaspekte wurden alle, die Porenregularität betreffenden Resultate genutzt um ein bestehendes Modell für das Porwachstum an die gegenwärtigen Beobachtungen anzupassen.

Um die Wachstumsmechanismen von anodischem Aluminiumoxid genauer aufzudecken, wurden anodische Aluminiumoxidstrukturen, welche in Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure hergestellt wurden, mittels thermischer, mikrostruktureller und chemischer Analyse untersucht. In simultanen differenziellen thermischen Analysen, Thermogravimetrie und Massenspektrometrie konnte die Entwicklung vom amorphen anodischem Aluminiumoxid, hin zu einem nanokristallinen, zweikomponentigen Verbundstoff aufgezeigt werden. Jeder individuelle Zustand des anodischen Aluminiumoxids wurde hierbei mittels Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Eine qualitative Diskussion dieser Untersuchungen hob dabei die komplexe Entwicklung des anodischen Aluminiumoxids in Abhängigkeit thermisch aktivierter und kontrollierter Desorptions- sowie Diffusionsprozesse inkorporierter Ionen hervor.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden dann einige mögliche Anwendungen von anodischem Aluminiumoxid im Bereich der Sensorik, Energiegewinnung sowie auf dem Gebiet der Grundlagenforschung aufgezeigt und diskutiert. Die Verwendung von anodischem Aluminiumoxid als Matrize für Material, das als Gassensor fungieren kann, wurde anhand von mit Zinkoxid beschichteten Strukturen gezeigt. Diese wiesen hinreichende Sensoreigenschaften auf, zeigten jedoch auch gewisse Nachteile bzgl. einer praktischen Anwendung. In einer zweiten Sensorikanwendung sollte der pH-Wert von Flüssigkeiten mittels eines organischen Substratschichtungs-Systems gemessen werden, welches eingebettet in eine anodische Aluminiumoxid Matrix verbesserte Eigenschaften durch die vergrößerte Oberfläche bei gleichbleibendem Volumen aufweisen sollte. Hier zeigte sich allerdings, dass die optische Detektion des pH-Wertes negativ von den optischen Eigenschaften des anodischen Aluminiumoxids beeinflusst wird. Im Fall der Anwendung von anodischem Aluminiumoxid zur Energiegewinnung mittels Photovoltaik wurde ein Konzept vorgeschlagen, welches einen Effizienzgewinn basierend auf der einzigartigen Struktur des anodischen Aluminiumoxids leisten könnte. Für ein System

von organischen Solarzellen wurden Machbarkeitsnachweise in Form tatsächlicher Zellen erbracht und diskutiert. Es zeigte sich jedoch, dass das vorgeschlagene Konzept nicht zur Gänze nachgewiesen werden konnte, da es generelle Schwierigkeiten in der Zellfabrikation gab. Um schließlich die mögliche Anwendung von anodischem Aluminiumoxid für die Erforschung fundamentaler physikalischer Prozesse hervorzuheben, wurde eine quasi ein-dimensionale molekulare Diffusion entlang der Poren qualitativ vermessen. Hierzu wurde ein beispielhaftes Molekül mittels Vakuumdeposition auf die anodische Aluminiumoxid Struktur aufgebracht und nach einer Temperaturbehandlung das Diffusionsprofil in Form einer Elementverteilung mittels energiedispersiver Röntgenanalyse gemessen.

Contents

1. Introduction	1
2. AAO basics	5
2.1. Structural and chemical basics	5
2.2. Regular pore formation	10
2.3. AAO based surface nano-structuring	13
3. AAO synthesis	19
3.1. Sample preparation	19
3.1.1. Aluminum pre-treatment	19
3.1.2. Aluminum and alumina removal	21
3.1.3. Barrier Layer removal and pore widening	23
3.1.4. AAO transfer	25
3.2. Regularity analysis	28
3.2.1. State of the art	28
3.2.2. Step-by-step regularity analysis	31
3.2.2.1. Data acquisition	32
3.2.2.2. Filtering and data processing	32
3.2.2.3. Data selection, regularity analysis and visualization	35
3.2.3. Methodical discussion and comparison	36
3.2.3.1. Uni-axial deformation	38
3.2.3.2. Bending deformation	40
3.2.3.3. Methodical comparison	43
3.2.4. Imaging conditions and their effects	45
3.2.4.1. Imaging procedure	45
3.2.4.2. Calibration mismatch	48
3.2.4.3. Resolution effects	50
3.3. Technological synthesis aspects	66
3.3.1. Anodization cell	66

3.3.2.	Cooling concept	69
3.3.3.	Anodization power source	71
3.4.	Methodological synthesis aspects	73
3.4.1.	Ice-assisted anodizations	73
3.4.1.1.	Concept and procedure	74
3.4.1.2.	Proof of concept	76
3.4.2.	Step & Hold anodization	81
3.5.	Structure-related regularity effects	84
3.5.1.	Macroscopic regularity effects	84
3.5.2.	Microscopic regularity effects	88
3.5.2.1.	Regularity with grain orientation	89
3.5.2.2.	Regularity with grain size	91
3.5.2.3.	Regularity across grain boundaries	94
3.5.2.4.	Regularity with purity	97
3.6.	Mild vs. hard anodizations	101
3.6.1.	Mild anodization conditions	101
3.6.1.1.	Regularity evolution with anodization time	101
3.6.1.2.	Regularity evolution with temperature	107
3.6.2.	Hard anodization conditions	111
3.6.2.1.	Direct vs. ramped anodizations	111
3.6.2.2.	Regularity evolution with voltage ramp and anodization time	113
3.6.2.3.	Regularity evolution with temperature	117
3.6.2.4.	MA and HA summary and conclusions	122
3.7.	General tuning of anodization conditions	122
3.7.1.	Oxalic acid based electrolytes	122
3.7.2.	Phosphoric acid based electrolytes	124
3.8.	Consequences for an AAO growth model	134
3.8.1.	Model description	134
3.8.2.	Model extension	137
3.9.	AAO synthesis related summary and conclusions	139
4.	AAO analysis	141
4.1.	Thermal analyses	142
4.1.1.	Sample preparation and experimental procedure	142

4.1.2.	Results	145
4.1.2.1.	Isochronal measurements	145
4.1.2.2.	Isothermal measurements	147
4.1.2.3.	Elemental analysis	151
4.2.	Microstructure analysis	154
4.2.1.	Sample preparation and experimental procedure	155
4.2.2.	Results	157
4.2.2.1.	XRD	157
4.2.2.2.	TEM	161
4.2.2.3.	Elemental analysis	170
4.3.	Joined discussion	173
5.	Applications	179
5.1.	AAO based gas sensing devices	179
5.1.1.	Motivation	179
5.1.2.	Functional principle	181
5.1.3.	Sample preparation and experimental setup	185
5.1.4.	Sample characterization and principle obstacles	187
5.1.5.	Advanced gas sensing setup	192
5.1.6.	Summary and outlook	196
5.2.	Layer-by-Layer deposited chemical sensors in AAO	197
5.2.1.	Motivation	197
5.2.2.	Functional principle	198
5.2.3.	Sample preparation	200
5.2.4.	Sample characterization	201
5.2.5.	Summary and conclusions	204
5.3.	AAO based organic solar cells	205
5.3.1.	Motivation	205
5.3.2.	Solar cell functional concept	206
5.3.3.	Organic solar cell	208
5.3.4.	Structuring concept in detail	209
5.3.4.1.	PAAM based approach	211
5.3.4.2.	Contacting	213
5.3.4.3.	UTAM based approach	220
5.3.5.	Perovskite based solar cell	228

5.4. AAO for fundamental molecular diffusion analysis	230
5.4.1. Motivation	230
5.4.2. Restrictions to the diffusive species	231
5.4.3. Technical difficulties	232
5.4.4. Proof of concept	233
6. Summary and conclusions	237
7. Outlook	241
A. Appendix	245
A.1. MATLAB script code for AAO regularity analysis	246
A.2. MATLAB script code for edge length distribution calculation	250
A.3. AAO contamination by CuCl_2	258
A.4. AAO mass loss and thermal characteristic with etching	260
A.4.1. Mass loss with etching time	260
A.4.2. Thermal characteristic with etching time	264
Abbreviations	267
List of figures	269
List of tables	277
Bibliography	279
Curriculum vitae	295
Publications	297
Acknowledgment	299
Erklärung	301