

GALVANOLUMINESCENTNI SPEKTRI POROZNIH OKSIDNIH SLOJEVA DOBIJENIH ANODIZACIJOM ALUMINIJUMA

Stevan Stojadinović, Ljubiša Zeković, Ivan Belča, Bečko Kasalica, *Fizički fakultet u Beogradu*
Dobrica Nikolić, *Rudarsko-Geološki fakultet u Beogradu*

Sadržaj – U ovom radu prikazan su metode i rezultati merenja galvanoluminescentnih spektara poroznih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u oksalnoj i fosfornoj kiselini. Različiti oblik galvanoluminescentnih spektara dobijenih u ove dve kiseline, kao i uticaj parametara anodizacije na njihov oblik, ukazuje na različiti mehanizam galvanoluminescencije u organskim (oksalna kiselina) i neorganskim (fosforna kiselina) elektrolitima.

1. UVOD

Porozni oksidni slojevi na aluminijumu dobijaju se anodizacijom u elektrolitima koji rastvaraju novostvoreni oksidni sloj. Sastoje se od dva sloja: spoljašnjeg, debelog i poroznog, čija debljina ne zavisi od napona anodizacije već od gustine struje anodizacije, vremena anodizacije, temperature i koncentracije elektrolita itd. i unutrašnjeg, tankog i kompaktnog sloja barijernog tipa, koji je u kontaktu sa metalom, i čija debljina zavisi od napona anodizacije [1]. Tipični elektroliti koji se koriste za formiranje poroznih oksidnih slojeva su vođeni rastvori sumporne, fosforne, hromne i oksalne kiseline. Ispitivanja pomoću metoda elektronske mikroskopije su pokazala da se porozni oksidni slojevi na aluminijumu mogu predstaviti modelom paralelnih i regularno raspoređenih pora koje leže u centrima heksagonalnih ćelije, pri čemu dijametar pora, dijametar ćelija, kao i rastojanje između pora zavisi od napona anodizacije [2]. Realna geometrija poroznih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma je obično daleko od idealizovanog modela. Naime, mnoge neregularnosti se pojavljuju, a stepen periodičnosti je mali [3]. H. Masuda i K. Fukuda su razvili metodu dvostepene anodizacije koja omogućava dobijanje samouređenih poroznih oksidnih slojeva sa skoro idealnim heksagonalnim ćelijama u čijim se centrima nalaze pore [4]. U prvom anodizacionom procesu uređene pore se formiraju. Zatim se uklanja oksidni sloj hemijskim putem Periodične konkavne strukture formirane na aluminijumu služe kao mesta za rast perfektno uređenih pora drugom anodizacijom, koja koristi iste parametre anodizacije kao i u prvom procesu. Uređenost strukture zavisi od mnogih parametara kao što su prethodni tretman površine za anodizaciju (temperature odgrevanja [5] i hrapavosti površine [6]), vrste elektrolita [7,8] i parametara anodizacije [9,10]. Moguće je formirati dobro definisane samouređene porozne oksidne slojeve sa rastojanjem između pora od 50nm, 60nm, 100nm, 420nm i 500nm pri određenim uslovima anodizacije definisanim pravilom "10% poroznost" [10,11]. Uređenost i oblik pora su određeni naponom anodizacije (25V za sumpornu kiselinu [7], 40V za oksalnu kiselinu [12], a za fosfornu kiselinu 160V i 195V [13]). Uređenija struktura se dobija za niže temperature elektrolita [7]. Za dobijanje idealno uređene strukture poroznog aluminijuma razvijene su i metode koje se zasnivaju na korišćenju SiC kalupa koji formiraju plitke uređene konkavne strukture u aluminijumu i koje predstavljaju

inicijalne položaje za rast perfektno uređenih poroznih struktura [14].

Porozne i uređene strukture nanometarskih dimenzija oblast su intenzivnog istraživanja zbog njihovog korišćenja kao matričnih struktura za sintezu nanotube i žice [15], za solarne ćelije [16], mikrooptičke elemente [17], kao fotonski kristali [18] itd. Ova činjenica nas je rukovodila da ispitujemo njihove luminescentne karakteristike. Naime, luminescentne tehnike (galvano i fotoluminescentne) kao nedestruktivne su veoma korisne za ispitivanje poroznih oksidnih slojeva i mnoge osobine kao što su debljina (ili brzina rasta) [19], koeficijent refleksije [20], poroznost [21] itd. mogu se odrediti ovim tehnikama.

Proces anodizacije aluminijuma u nekim elektrolitima je praćen emisijom svetlosti, najčešće u vidljivom delu spektra. Ovaj fenomen se naziva galvanoluminescencija (GL) [22]. Od njenog otkrića krajem XIX veka, istraživanjem GL fenomena bavio se veliki broj naučnika iz različitih oblasti, ali do današnjih dana GL nije potpuno objašnjena. Razlog tome je složenost sistema u kome se javlja GL. Na sistem aluminijum – oksid – elektrolit utiču mnogi parametri kao što su: priroda elektrolita (organski ili neorganski), priroda, čistoća i pretretman površine metala, uslovi anodizacije (temperatura i koncentracije elektrolita, gustina struje i napon anodizacije) itd.

Naša istraživanja su pokazala da su koncentracija nečistoća i pretretman površine aluminijuma faktori koji imaju najveći uticaj na intenzitet galvanoluminescencije poroznih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom u neorganskim elektrolitima (fosforna, sumporna i hromna kiselina) [23,24]. GL u neorganskim elektrolitima takođe zavisi od parametara anodizacije i intenzivnija GL se dobija za veće gustine struja anodizacije, niže temperature i manje koncentracije elektrolita [23,24].

GL poroznih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u organskim elektrolitima (oksalna kiselina) je posledica eksitacije luminescentnih sentara (karboksilnih jona) neelastičnim sudarima sa elektronima elektronske lavine u jakom električnom polju reda $10^6 - 10^7$ V/cm. GL u organskim elektrolitima je intenzivnija pri nižim temperaturama i većim gustinama struja anodizacije [25].

Cilj ovog rada je da prezentira neke od rezultata merenja galvanoluminescentnih (GL) spektara poroznih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u fosfornoj kiselini i oksalnoj kiselini kao elektrolitu koji se najčešće koriste za dobijanje poroznih oksidnih slojeva na aluminijumu i koji imaju najveću praktičnu primenu u nanotehnologijama.

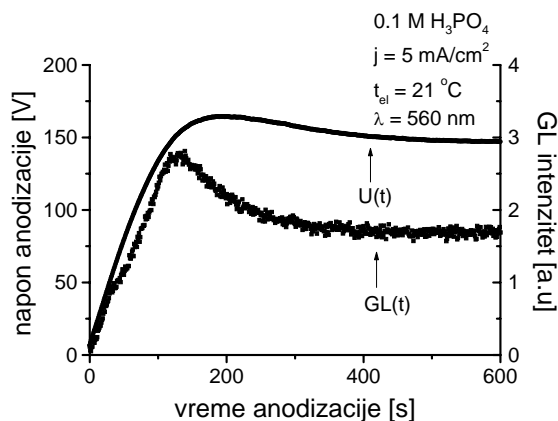
2. EKSPERIMENT

Anodni oksidni slojevi formirani su na aluminijumskim uzorcima dimenzija 25mm x 10mm 0.12mm i 99.99% čistoće. Anodizacija aluminijuma je izvršena u elektrolitičkoj ćeliji sa ravnim staklenim prozorima. Elektrolit je bio termostatiran na željenoj temperaturi koja je merena senzorom postavljenim neposredno pored uzorka. Temperatura elektrolita je održavana tokom anodizacije unutar 0.1 °C. Optičko – detekcioni sistem sastoji se od ulazne optike, optičkog monohromatora (Zeiss SPM-2) i niskošumnog fotomultiplikatora RCA J1034CA hlađenog na – 40 °C. Spektralna osetljivost optičko – detekcionog sistem određena je pomoću standardne volframske lampe (Osram Wi – 17G). Intenzitet GL, gustina struja, napon anodizacije i temperatura elektrolita mereni su pomoću 20 – kanalnog digitalnog PC kontrolisanog multimetra HP 34970A.

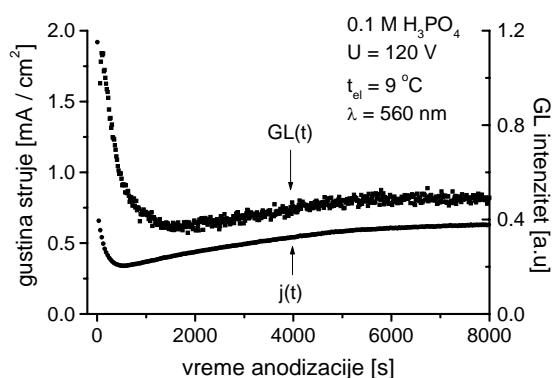
Aluminijumski uzorci su odgrevani 5 časova na 350 °C i zatim sporo hlađeni. Površina uzoraka za anodizaciju je pripremana tako što su uzorci bili odmašćeni u ultrazvučnoj a zatim sušeni strujom toplog vazduha. Da bi se tačno definisala površina uzorka koja se anodizira i da bi se izbegao efekat puzanja elektrolita u toku anodizacije, na gornji deo uzorka, izuzev mesta električnog kontakta, nanošena je granična maska od laka za nokte.

3. REZULTATI

GL spektri su snimani na dva načina: u režimu konstantne struje (galvanostatski režim) i u režimu konstantnog napona (potenciostatski režim) u stacionarnom stanju.



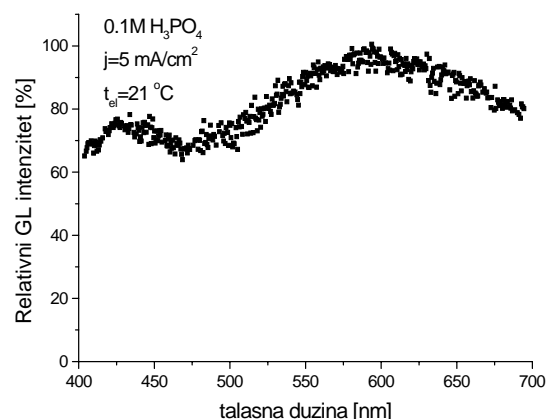
Sl.1.1. Zavisnost napona i intenziteta GL od vremena



Sl.1.2. Zavisnost gustine struje i intenziteta GL od vremena

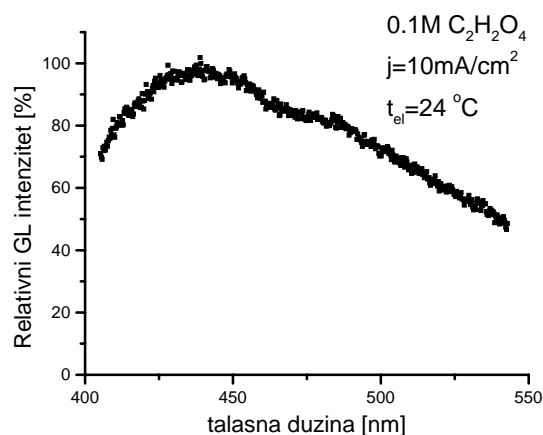
Metoda snimanja spektara zasniva se na činjenici da u galvanostatskom režimu napon anodizacije i intenzitet GL (slika 1), odnosno u potenciostatskom režimu gustina struje i intenzitet GL (slika 2) dostižu stacionarnu vrednost posle određenog vremena od početka anodizacije. U oba režima spektri su za svaki uzorak snimani nekoliko puta u oba pravca i oblik spektara se nije menjao tokom anodizacije.

Tipičan oblik GL spektra koji se dobija anodizacijom aluminijuma u fosfornoj kiselini, u oba režima anodizacije, prikazan je na slici 3. Na GL spektru se mogu uočiti dva spektralna maksimuma na oko 425nm i 595nm. Dobijeni spektr je korigovan na kvantnu efikasnost optičko detekcionog sistema i normalizovan na drugi maksimum (425nm). Rezultati merenja su pokazali da gustina struje anodizacije (u galvanostatskom režimu) i napon anodizacije (u potenciostatskom režimu) ne utiču na oblik GL spektra, već samo temperatura i koncentracija elektrolita [26]. Sa porastom temperature i povećanje koncentracije elektrolita maksimum na 425 nm postaje sve izraženiji.



Sl.3. GL spektr snimljen u fosfornoj kiselini

Tipičan oblik GL spektra koji se dobija anodizacijom aluminijuma u oksalnoj kiselini, u galvanostatskom režimu, prikazan je na slici 4. Na GL spektru se mogu uočiti dva spektralna maksimuma na oko 440nm i 480nm. Dobijeni spektr je korigovan na kvantnu efikasnost optičko detekcionog sistema i normalizovan na prvi maksimum (440nm). Rezultati merenja su pokazali da temperatra elektrolita ne utiče na oblik GL spektra, već samo gustina struje anodizacije [27]. Sa povećanjem gustine stuje anodizacije maksimum na 485nm postaje sve izraženiji.



Sl.4. GL spektr snimljen u oksalnoj kiselini

Različit oblik GL spektara dobijenih anodizacijom aluminijuma u fosfornoj i oksalnoj kiselini, kao i uticaj parametara anodizacije na njihov oblik, ukazuje na dva različita mehanizma ili dva različita tipa luminescentnih centara odgovornih za GL u ova dva elektrolita. Ovo je u saglasnosti sa Tajimimom pretpostavkom o različitom tipu GL u organskim (oksalna kiselina) i neoranskim (fosforna kiselina) elektrolitima [28].

4. ZAKLJUČAK

Interesovanje za ispitivanje galvanoluminescencije poroznih oksidnih slojeva ima novu dimenziju poslednjih godina u svetlu primene perfektno uređenih pora poroznih oksidnih slojeva na aluminijumu kao matričnih struktura u nanotehnologijama. U ovom radu su prezentirani rezultati merenja GL spektara poroznih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u oksalnoj i fosfornoj kiselini. Različit oblik GL spektara dobijenih anodizacijom aluminijuma u fosfornoj i oksalnoj kiselini, kao i uticaj parametara anodizacije na njihov oblik, ukazuje na dva različita mehanizma ili dva različita tipa luminescentnih centara odgovornih za GL u ova dva elektrolita.

Galvanoluminescentna merenja koja su u pripremi, zajedno sa fotoluminescentnim, trebalo bi da dovedu do razvoja novih optičkih metoda za karakterizaciju poroznih oksidnih struktura na aluminijumu.

LITERATURA

- [1] J. W. Diglee, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Chem. Rev.* 69, 365 (1969).
- [2] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *Journal of Electrochemical Society* 100 (1953) 411.
- [3] J. Broughton, G. A. Davies, *Journal of Membrane Science* 106 (1995) 89.
- [4] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* 268 (1995) 1466.
- [5] P. Bocchetta, C. Sunseri, R. Masi, S. Piazza, F. Di Quarto, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 1021.
- [6] P. Bocchetta, C. Sunseri, G. Chiavarotti, F. Di Quarto, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3175.
- [7] [90] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *Journal of Electrochemical Society* 145 (1997) L127.
- [8] O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, *Applied Physics Letters* 72 (1998) 1173.
- [9] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gosele, *Nano Letters* 2 (2002) 677.
- [10] L. Ba, W. S. Li, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000) 2527.
- [11] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gosele, *Journal of Applied Physics* 84 (1998) 6023.
- [12] H. Masuda, M. Satoh, *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996) L126.
- [13] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Applied Physics Letters* 71 (1997) 2770.
- [14] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001) B152.
- [15] J. Li. M. Moskovits, T. L. Haslett, *Chem. Mater.* 10, 1963, (1998).
- [16] R.Karmhag, T.Tesfamichael, G. Niklasson, M.Nygren, *Solar Energy* 68 (4), 329 (2000).
- [17] M. Saito, M. Kirihara, T. Taniguchi, M. Miyagi, *Appl. Phys. Lett.* 55 (7), 607 (1989).
- [18] H. Masuda, M. Ohyz, H.Asoh, M.Nakao, *Jpn.J.Appl.Phys.* Vol.38, 1403 (1999).
- [19] Lj. Zekovic, V. Urosevic, B. Jovanic, B. Panic, A. Zikic, *Fizika* 20, (4), 441 (1988).
- [20] Lj. Zekovic, V. Urosevic, B. Jovanic, *Thin Solid Films*, 139, 109 (1986).
- [21] Lj. Zekovic, B.Jovanic, Lj.Ristovski, G.Ristovski, V. Urosevic *Thin Solid Films*, 157, 59, (1988).
- [22] S. Ikonopisov, *Electrochimica Acta* 20 (1975) 783.
- [23] S. Stojadinović, Lj. Zeković, I. Belča, B. Kasalica, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 427.
- [24] S. Stojadinović, I. Belča, Lj. Zeković, B. Kasalica, D. Nikolić, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 1016.
- [25] B. Kasalica, I. Belča, Lj. Zeković, B. Jovanić, *Solid State Phenomena Vols. 61-62*, 325 (1998).
- [26] S. Stojadinović, I. Belča, Lj. Zeković, B. Kasalica, D. Nikolić, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 708.
- [27] I.Belca, B.Kasalica, Lj.Zekovic, B.Jovanic, R.Vasilic, *Electrochimica Acta*, 45, (1999) 993.
- [28] S. Tajima, K. Shimizu, N. Baba, S. Matsuzawa, *Electrochimica Acta*, 22 (1977) 851.

Abstract – In this paper, we have presented the results of the investigations of the galvanoluminescence spectra of porous oxide films formed by anodization of aluminum in oxalic acid and phosphoric acid. Differences between spectra obtained in oxalic acid and phosphoric acid, as well as the influence of anodizing on the shape of the spectra implies that there are two different mechanisms or two different types of luminescent centra responsible for galvanoluminescence in organic (oxalic acid) and inorganic (phosphoric acid) electrolytes.

THE GALVANOLUMINESCENCE SPECTRA OF POROUS OXIDE FILMS FORMED BY ANODIZATION OF ALUMINUM

Stevan Stojadinović, Ljubiša Zeković, Ivan Belča, Bečko Kasalica, Dobrica Nikolić