

GALVANOLUMINESCENTNI SPEKTRI BARIJERNIH OKSIDNIH SLOJEVA DOBIJENIH ANODIZACIJOM ALUMINIJUMA

Stevan Stojadinović, Bećko Kasalica, Ivan Belča, Ljubiša Zeković, Mirko Tadić, *Fizički fakultet u Beogradu*

Sadržaj – U ovom radu prikazani su metoda i rezultati merenja galvanoluminescentnih spektara barijernih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u amonijum tartaratu i bornoj kiselini + boraks. Različiti oblici galvanoluminescentnih spektara dobijenih u ove dve kiseline ukazuje na različiti mehanizam galvanoluminescencije u organskim (amonijum tartarat) i neorganskim (bornoj kiselini + boraks) elektrolitima.

1. UVOD

Barijerni oksidni slojevi na aluminijumu dobijaju se anodnom oksidacijom aluminijuma u elektrolitima koji ne rastvaraju novonastali oksidni sloj. Debljina ovih slojeva ograničena je probojnim naponom anodizacije i maksimalna debljina iznosi oko 600 nm do 700 nm (što odgovara naponu formiranja od 450 V do 500 V) [1]. Najveća primena barijernih oksidnih slojeva je u industriji elektrolitičkih kondenzatora [2]. Takođe se koriste i u zaštiti vakuumski naparenog aluminijuma, u proizvodnji TFT tranzistora u displejima sa tečnim kristalima i MIM katoda za litografske sisteme, kao i u proizvodnji displeja [3]. Najčešći elektroliti koji se koriste za dobijanje barijernih oksidnih filmova su neutralni rastvori (pH 7 – 8) borne kiseline, amonijum borata, amonijum tartarata itd [1].

Proces anodizacije aluminijuma u ovim elektrolitima je praćen emisijom slabe svetlosti, najčešće u vidljivom delu spektra. Ovaj proces je nazvan galvanoluminescencija (GL) ili elektroluminescencija [4]. Detaljno ispitivanje uticaja stanja površine i uslova anodizacije na intenzitet GL barijernih anodnih oksidnih slojeva na aluminijumu izvršeno je od strane Tajima i saradnika [5,6]. Njihova merenja su pokazala da su za GL u neorganskim elektrolitima (amonijum borat) odgovorni defekati i nečistoće ("flaws") u oksidnom sloju i da je GL proporcionalna koncentraciji "flaws". U organskim elektrolitima uticaj stanja površine je manje izražen, a luminescencija je posledica sudarne eksitacije luminescentnih centara ugrađenih prilikom anodizacije, elektronima elektronske lavine ubrzanim u jakom električnom polju reda 10^6 V/cm do 10^7 V/cm [7]. I pored detaljnog istraživanja GL barijernih anodnih slojeva, u literaturi ne postoje podaci o njihovim GL spektrima. Poznavanjem oblika GL spektara barijernih anodnih oksidnih slojeva i njihovo poređenje sa GL spektrima poroznih anodnih oksidnih slojeva trebalo bi da dovede do novih podataka o mehanizmu odgovornim za GL kod oba tipa oksidnih slojeva.

Metoda koju smo razvili za snimanje GL spektara poroznih oksidnih slojeva u stacionarnom stanju [8,9] nije primenjiva kod barijernih oksidnih slojeva. Naime, intenzitet GL barijernih oksidnih slojeva raste eksponencijalno sa naponom anodizacije (između napona i vremena anodizacije postoji linearna zavisnost). Zato smo realizovali novi optički detekcioni sistem sa ICCD kamerom koji omogućava vremenski razložena merenja veoma slabih intenziteta

svetlosti u širokom opsegu talasnih dužina. Realizovani sistem takođe omogućava merenje GL spektara poroznih oksidnih slojeva u početnom delu anodizacije.

2. EKSPERIMENT

Anodni oksidni slojevi formirani su na aluminijumskim uzorcima dimenzija 25 mm x 10 mm x 0.12 mm i 99.99% čistoće. Anodizacija aluminijuma je izvršena u elektrolitičkoj ćeliji sa ravnim staklenim prozorima. Elektrolit je bio termostatan na željenoj temperaturi koja je merena senzorom postavljenim neposredno pored uzorka. Temperatura elektrolita je održavana tokom anodizacije unutar 0.1 °C.

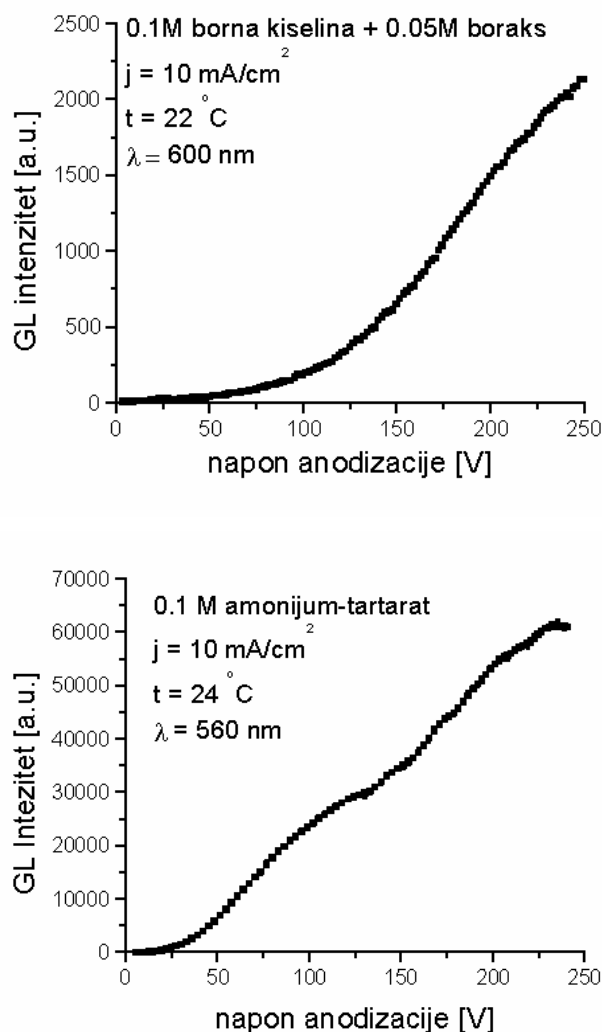
Aluminijumski uzorci su odgrevani 5 časova na 350 °C i zatim sporo hlađeni. Površina uzoraka za anodizaciju je pripremana tako što su uzorci bili odmašćeni u ultrazvučnoj kadi, a zatim sušeni strujom toplog vazduha. Da bi se tačno definisala površina uzorka koja se anodizira i da bi se izbegao efekat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

Optički detekcioni sistem sastoji se od ulazne optike, optičkog spektrografa sa difrakcionom rešetkom GR 50-0305 (300 zarez / mm, blaze na 500 nm) i veoma osetljive PI-MAX intensified CCD hladene kamere, visoke kvantne efikasnosti u vidljivom delu spektra, proizvođača Princeton Instruments. CCD čip se sastoji od 1024 x 256 piksela, svaki oko 17 μm x 17 μm. Da bi se smanjila struja mraka CCD čip je hlađen na -40 °C. Optički detekcioni sistem je korišćen u dva položaja difrakcione rešetke sa spektralnim opsezima od 400 nm do 573 nm i od 541 nm do 714 nm, sa preklapanjem u opsegu od 541 nm do 573 nm. Time je omogućeno snimanje GL spektara u opsegu od 400 nm do 700 nm. GL spektre dobijene merenjem treba korigovati na spektralnu osetljivost optičkog detekcionog sistema. Standardne volframske lampe, koje se koriste za određivanje spektralne osetljivosti monohromatskih optičkih detekcionih sistema, nisu pogodne za široko pojasne optičke detekcione sisteme kakav je naš sistem sa ICCD kamerom. Problem je veliki uticaj rasejane svetlosti na izlazni signal, kao i velika razlika u intenzitetu svetlosti za različite talasne dužine (tri reda veličine u opsegu od 400 nm do 700 nm). Zato je za određivanje spektralne osetljivosti optičkog detekcionog sistema sa ICCD kamerom realizovan poseban, stabilisan izvor svetlosti sa tri LED diode, različitih spektralnih karakteristika, i dve integracione sfere za mešanje svetlosti [10]. Time je dobijen izvor svetlosti sa skoro uniformnim spektralnim intenzitetom.

Napon anodizacije i temperatura elektrolita mereni su pomoću 20 – kanalnog digitalnog PC kontrolisanog multimetra HP 34970A.

3. REZULTATI

GL spektri barijernih oksidnih slojeva su snimani u režimu konstantne gustine struje anodizacije (galvanostatski režim). Na slici 1 je data zavisnost intenziteta GL od napona anodizacije barijernih oksidnih slojeva u bornoj kiselini + boraks, kao predstavniku neorganskih elektrolita (A) i amonijum tartaratu kao predstavniku organskih elektrolita (B). Vidi se da intenzitet GL kontinualno raste i nemoguće je snimiti spektar prostim skeniranjem GL intenziteta za različite talasne dužine u toku anodizacionog procesa. Spektar je potrebno snimiti trenutno. Realizovani sistem sa ICCD kamerom omogućava snimanje celog spektra za dva položaja difrakcione rešetke sa spektralnim opsezima od 400 nm do 573 nm i od 541 nm do 714 nm. Njihovim spajanjem dobija se ceo spektar.



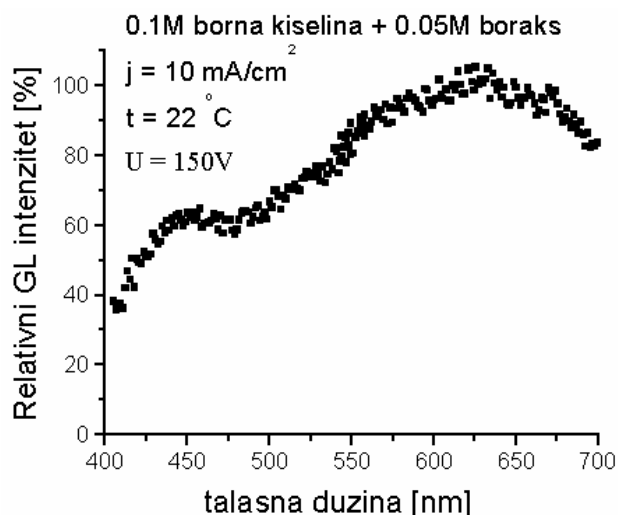
Sl. 1. Zavisnost intenziteta GL od napona anodizacije
(A) borna kiselina + boraks; (B) amonijum tartarat;

Na slici 2 prikazan je tipičan oblik GL spektra barijernih oksidnih slojeva dobijenih u bornoj kiselini + boraks koji je snimljen za napon anodizacije od 150V. Na GL spektru se mogu uočiti dva spektralna maksimuma, jedan na oko 430 nm, a drugi na oko 600 nm. Detaljno ispitivanje je pokazalo da odnos ova dva spektralna maksimuma zavisi od napona anodizacije. Oblik GL spektra koji je dobijen u bornoj kiselini + boraks, kao i odnos spektralnih maksimuma

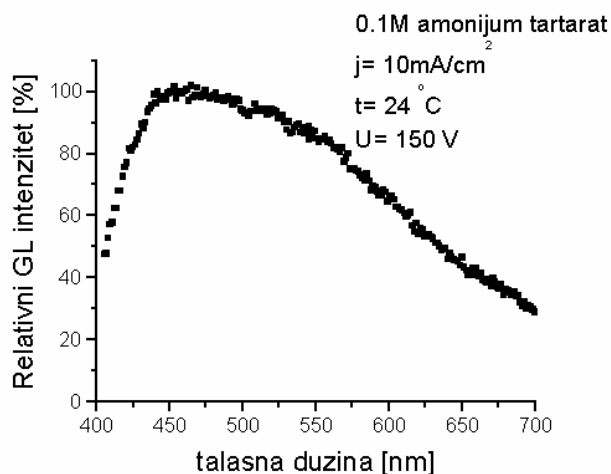
je identičan GL spektrima koji se dobijaju u fosfornoj kiselini, kao tipičnom predstavniku neorganskih elektrolita koji formira porozne oksidne slojeve. Ovo ukazuje da je isti mehanizam odgovoran za GL oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u svim neorganskim elektrolitima.

Na slici 3 prikazan je tipičan oblik GL spektra barijernih oksidnih slojeva dobijenih u amonijum tartaratu koji je snimljen za napon anodizacije od 150V. Na GL spektru se može uočiti jedan dominantan spektralni maksimum na oko 450 nm. Sličan oblik GL spektra se dobija i u oksalnoj kiselini kao tipičnom predstavniku organskih elektrolita koji formira porozne oksidne slojeve [9]. Ovo ukazuje da je isti mehanizam odgovoran za GL oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u svim organskim elektrolitima.

Različit oblik GL spektara dobijenih anodizacijom aluminijuma u amonijum tartaratu i bornoj kiselini + boraks ukazuje na dva različita mehanizma ili dva različita tipa luminescentnih centara odgovornih za GL u ova dva elektrolita. Ovo je u saglasnosti sa Tajiminom pretpostavkom o različitom tipu GL u organskim (amonijum tartarat) i neorganskim (borna kiselina + boraks) elektrolitima [5].



Sl. 3. GL spektar snimljen u bornoj kiselini+boraks



Sl. 4. GL spektar snimljen u amonijum tartaratu

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu su po prvi put prezentirani rezultati merenja GL spektara barijernih oksidnih slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u organskim (amonijum tartarat) i neorganskim elektrolitima (borna kiselina + boraks). Za snimanje GL spektara korišćen je posebno realizovan optičko detekcioni sistem sa ICCD kamerom koji omogućava vremenski razložena merenja veoma slabih intenziteta svetlosti u širokom opsegu talasnih dužina. Različiti oblik GL spektara dobijenih anodizacijom aluminijuma u amonijum tartaratu i bornoj kiselini + boraks ukazuje na dva različita mehanizma ili dva različita tipa luminescentnih centara odgovornih za GL u ova dva elektrolita.

LITERATURA

- [1] J.W. Diglee, T.C. Downie, C.W. Goulding, "Anodic oxide films on aluminum", *Chemical Review*, vol. 69, pp. 365-405, 1969.
- [2] N. F. Jackson, D. S. Campbell, "Thin films in electrolytic capacitors", *Thin Solid Films*, vol. 36, pp.331-341, 1976.
- [3] Wernick, R. Pinner, P.G. Sheasby, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*, Fifth editions, vol. 1, 1987.
- [4] S. Ikonopisov, "Problems and contradictions in galvanoluminescence, a critical review", *Electrochimica Acta*, vol. 20, pp. 783-793, 1975.
- [5] S. Tajima, K. Shimizu, N. Baba, S. Matsuzawa, "Nature of luminescence during galvanostatic anodizing of high purity aluminum" *Electrochimica Acta*, vol. 22, pp. 845-849, 1977.
- [6] K. Shimizu, S. Tajima, "Localized nature of the luminescence during galvanostatic anodizing of high

purity aluminium in inorganic electrolytes" *Electrochimica Acta*, vol. 25, pp. 259-266, 1979.

- [7] S. Tajima, "Luminescence, breakdown and colouring of anodic oxide films on aluminium" *Electrochimica Acta*, vol. 22, pp. 995-1011, 1977.
- [8] S. Stojadinović, I. Belča, Lj. Zeković, B. Kasalica, D. Nikolić, "The Influence of anodizing conditions on the galvanoluminescence spectra porous oxide films on aluminium formed in phosphoric acid solution", *Electrochemistry Communications*, vol. 6, pp. 708-712, 2004.
- [9] I. Belca, B. Kasalica, Lj. Zekovic, B. Jovanic, R. Vasilic, "The galvanoluminescence spectra of porous oxide layers formed by aluminium anodization in oxalic acid", *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 993-996, 1999.
- [10] B. Kasalica, I. Belča, S. Stojadinović, Lj. Zeković, D. Nikolić, "LED-based light source for calibration of ICCD detection system intended for galvanoluminescence measurement", *Applied Spectroscopy*, in press.

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 ammonium tartrate and boric acid + borax. A difference between spectra obtained in these two acids implies that there are two different mechanisms or two different types of luminescent centra responsible for galvanoluminescence in organic (ammonium tartrate) and inorganic (boric acid + borax) electrolytes.

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

S. Stojadinović, Lj. Zeković, I. Belča, B. Kasalica, M. Tadić