

The Anodic Oxidation of Aluminium: Fabrication and Characterization

M.J. Hurtado,^a M.J. Capitán,^b J. Alvarez,^b E. Fatás,^a P. Herrasti^{*,a}

Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias

^a *Dep. de Química Física Aplicada*

^b *Dep. de la Materia Condensada*

Cantoblanco s/n. Madrid 28049. España

Abstract

A nano-porous anodized aluminium oxide layer was synthesized using two step anodization process, in which the dents of aluminium formed in the first anodization step (one day) worked as the initial sites of the pore growth in the second anodization step (one hour). The influence of the voltage on the structure of aluminium oxide has been studied. For different anodization temperatures, it has been found that higher temperatures decrease the pore size, although lower temperatures yielded higher symmetry. The electrolyte used has high influence on the ordered pore domain size. Sulfuric acid generated very small pore sizes, phosphoric acid produced a very big pore size and the largest domain size was observed for samples anodized in oxalic acid.

Keywords: aluminium oxide, anodization, nano-porous, temperature influence.

Introducción

El crecimiento de capas de óxido de aluminio mediante la aplicación de voltajes anódicos en diferentes electrolitos ha sido tema de muchos trabajos en los últimos años [1-5]. Estas capas de óxido se clasifican en dos tipos: capas tipo barrera y capas tipo poroso. Las primeras cuando se generan a corriente constante se caracterizan por un aumento del voltaje aproximadamente lineal con el tiempo, desde el inicio del anodizado hasta llegar a un voltaje de ruptura. Estas películas tienen baja conductividad electrónica, pero una alta conductividad iónica, por lo tanto, bajo la influencia de un campo eléctrico, la conducción iónica es el modo predominante de transporte de carga. Estas películas son generalmente compactas y con espesores uniformes. Por el contrario las películas de tipo poroso se forman debido a que el electrolito tiene una acción apreciable

* Corresponding author. E-mail address: pilar.herrasti@uam.es

sobre la película de óxido, provocando cierto grado de solubilización y por tanto, porosidad en la interfase óxido/electrolito. Estas películas se forman en soluciones acuosas de ciertos ácidos [6-8].

El primer modelo de estructura de película porosa fue propuesto por F. Keller y colaboradores [9] en los años cincuenta, determinaron que se trataba de una estructura con un empaquetamiento ajustado y ordenado en celdas hexagonales, cada celda conteniendo un poro central en forma de estrella, aproximadamente cilíndrico, perpendicular al sustrato de aluminio y separado de éste por una película tipo barrera.

Una importante contribución al estudio de aluminio nanoestructurado fue realizada por H.Masuda y colaboradores [10-12]. Los trabajos de estos autores indicaban que el principio de la anodización se producía en puntos de la superficie desde donde se propagaban aleatoriamente los poros sobre la superficie del aluminio, de esta forma se conseguían después de un tiempo largo de anodizado estructuras no organizadas. El siguiente paso fue eliminar esta capa de óxido, la cual después de su eliminación dejaba sobre el sustrato la huella para un posterior anodizado. Este segundo anodizado de menor tiempo producía nanoestructuras de aluminio poroso con diámetros de celda que dependían de diferentes factores como: electrolito, voltaje aplicado, tiempo de anodizado y temperatura.

De esta forma es posible controlar la morfología de estas películas. Por ejemplo para obtener grandes diámetros de poro es necesario utilizar altos voltajes en medio ácido fosfórico, mientras se desarrollan poros de pequeño diámetro si el electrolito utilizado es ácido sulfúrico.

En general los trabajos realizados hasta el momento son coincidentes en una serie de pasos para el pretratamiento del aluminio previo a la formación de las nanoestructuras. En primer lugar un tratamiento térmico durante 3 h a 500 °C bajo atmósfera de nitrógeno para mejorar el tamaño de grano. Posteriormente un electropulido de 3 horas en ácido fosfórico al 5% en peso a una temperatura de 30 °C y por último agitación vigorosa de la disolución donde se realiza el anodizado con el fin de que no se produzcan calentamientos locales.

El objetivo del presente trabajo es la obtención de nanoestructuras ordenadas de óxido de aluminio variando las condiciones de deposición, analizando su efecto y viendo cómo afectan al tamaño de los dominios ordenados generados. Por otro lado hemos conseguido reducir el número de pasos y el tiempo empleado para la generación de dichas estructuras obteniendo óxido de aluminio de igual o mejor calidad que las que se muestran en la bibliografía.

Experimental

Los electrodos de aluminio utilizados fueron de pureza 99.999% suministrados por Gold Fellow con un espesor de 0.5 mm. Como electrodo auxiliar se utilizó un electrodo de platino de doble área que el electrodo de aluminio. Antes del anodizado se sometieron a las placas de aluminio a dos tipos de tratamientos, el primero consistió en un electropulido en una disolución al 25% en volumen de ácido perclórico y 75% en volumen de etanol y para el segundo se empleó una

disolución al 5% de NaOH en la que se sumergió la placa de aluminio. Para la anodización se emplearon distintas disoluciones: 0.3 M de ácido oxálico, 0.5 M de ácido fosfórico y 0.3 M de ácido sulfúrico. La retirada del primer anodizado se realizó con una disolución al 1.8% de ácido crómico y al 6% en ácido fosfórico. La célula electroquímica se termostató con un criostato Colora-Tauchkühler y se mantuvo la disolución agitada empleando un agitador EYELECA RC-2. Para aplicar la corriente o el potencial de anodización se emplearon dos fuentes de alimentación modelos FAC-6628 y FREAC M10-380S.

Las muestras obtenidas fueron analizadas con microscopia AFM utilizando un Digital Instrument nanoscope IIIa y mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio HITACHI S-3000N.

Resultados y discusión

Previo al proceso de anodización se realizaron estudios de electropulido de los electrodos, la mayoría de las muestras que fueron electropulidas no pudieron ser posteriormente anodizadas, debido a la aparición de roturas microscópicas, el posterior anodizado producía el desprendimiento del electrodo en esos puntos. Como nuestro interés estaba centrado en minimizar el número de pasos que la bibliografía citaba como necesarios para conseguir estructuras ordenadas de óxido de aluminio, optamos por no tratar térmicamente las láminas y eliminar el paso previo de electropulido. Los sustratos eran simplemente lavados con abundante agua destilada y posteriormente desengrasados en acetona con aplicación de ultrasonidos durante unos minutos.

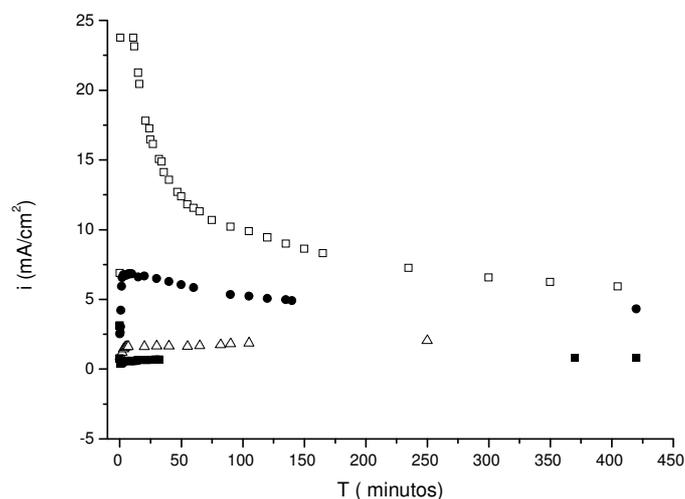


Figura 1. Anodizado de Al 99.999% sin pretratamiento, a 5 °C (\blacksquare a 20 V, Δ a 40 V, \bullet a 60 V y \square a 80 V) en una disolución de ácido oxálico 0.3 M.

La Fig. 1 muestra la variación de la densidad de corriente para distintos voltajes aplicados, empleando una disolución 0.3 M de ácido oxálico como electrolito. Se puede observar como al aumentar el voltaje aplicado aumenta la densidad de corriente. La forma de las curvas es diferente dependiendo del potencial. Así si se

emplean potenciales altos (80 V), la corriente se incrementa al principio indicando la formación de la capa barrera y disminuye de forma exponencial hasta llegar a un valor estacionario de corriente. Para menores potenciales, se observa también un incremento de la corriente, y posteriormente un mínimo de corriente indicando en ese valor la formación del poro sobre la capa barrera formada, a partir de este mínimo la corriente aumenta hasta llegar también a un valor estacionario correspondiente a la corriente de crecimiento del poro. Si observamos mediante AFM una de estas muestras (Fig. 2) vemos que su morfología es muy irregular con aglomerados dispersos sobre la superficie debido al crecimiento aleatorio después de un tiempo elevado de anodizado. Cuando a esta muestra se le elimina la capa de óxido formada por inmersión en una disolución de ácido crómico y ácido fosfórico durante 45 minutos a una temperatura de 60 °C, la estructura base es la que se muestra en la Fig. 3, en ella se puede observar una estructura bien definida en forma de panal de abeja. Para determinar el tamaño de dominio se realizó la transformada de Fourier para diferentes tamaños de barrido. Los resultados pueden observarse en la Fig. 4. Cuando el barrido es de 1 μm se observa que las posiciones de dicha estructura corresponden a posiciones fijas de un hexágono, cuando se incrementa el tamaño de barrido, se produce una distorsión en las posiciones de la misma, apareciendo un círculo luminoso donde todas las posiciones son posibles a partir de 3 μm . Del análisis de estos datos podemos concluir que el tamaño de dominio para estos óxidos se encuentra entorno a 2 μm , este tamaño es grande si lo comparamos con algunos resultados citados en la bibliografía [13,14].

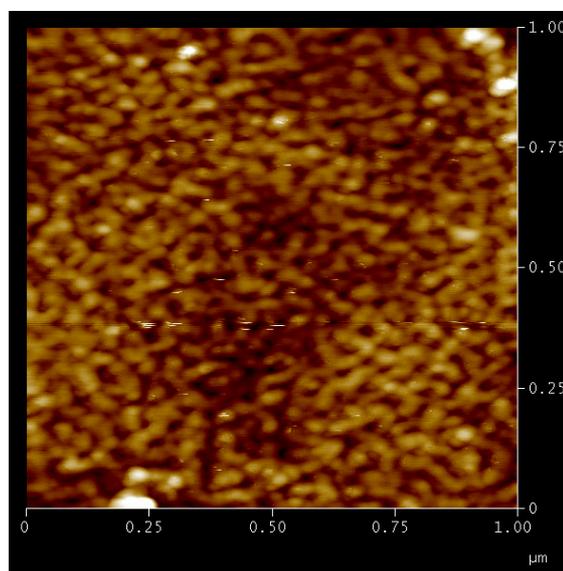


Figura 2. Micrografías AFM de Al 99.999% anodizado a 40 V / 5 °C / 24h empleando como electrolito 0.3 M de ácido oxálico.

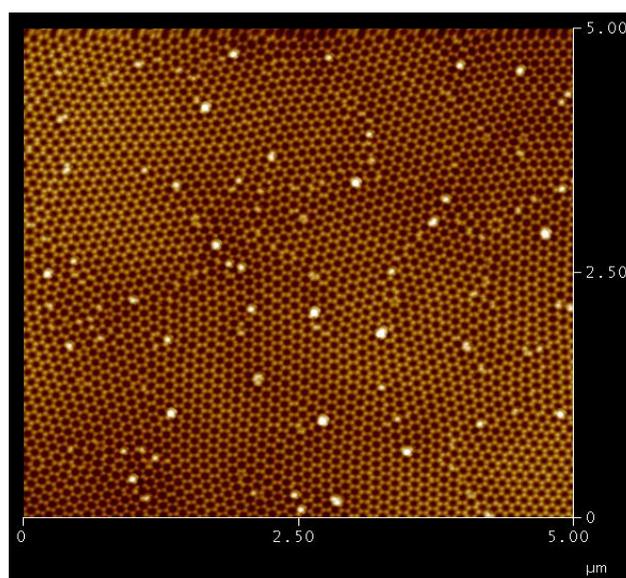


Figura 3. Micrografía de AFM de una muestra obtenida en una disolución de ácido oxálico a 5 °C durante una hora después de eliminar la primera capa de anodizado.

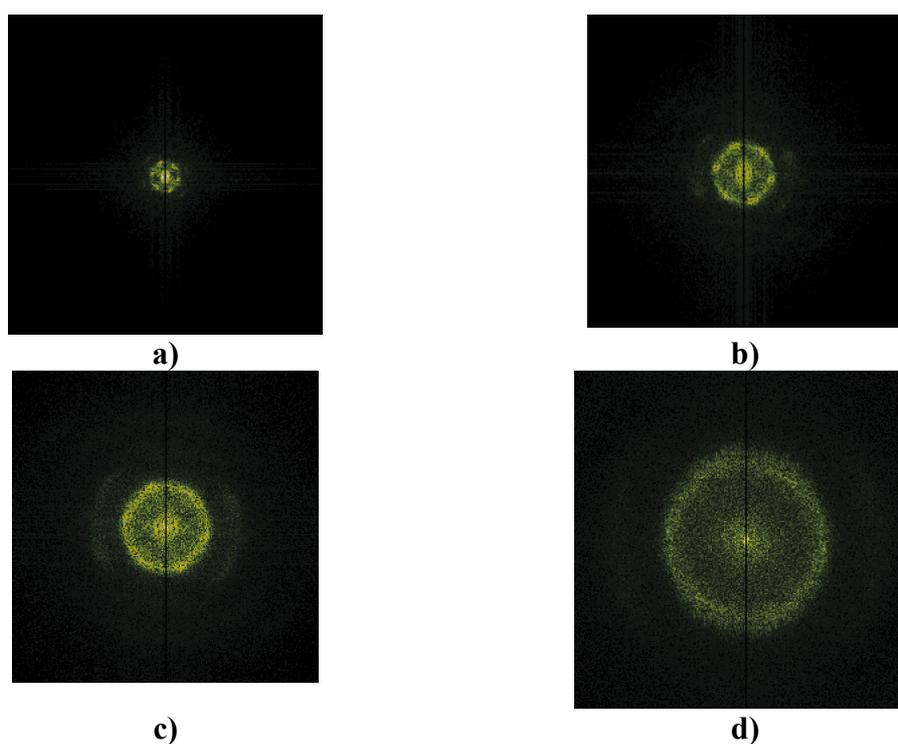


Figura 4. Imágenes de la transformada de Fourier para (a) 1 μm , (b) 2 μm , (c) 3 μm y (d) 5 μm de barrido.

Una vez eliminada la capa de óxido y observada la huella que esta deja, realizamos un segundo anodizado en las mismas condiciones que el primero (disolución 0.3 M de ácido oxálico a 40 V y 5 °C). La Fig. 5 muestra la comparación de las curvas de corriente frente al tiempo para el primer y el segundo anodizado. En ellas podemos encontrar importantes diferencias. La

primera es que para el segundo anodizado, el tiempo para alcanzar la corriente constante es significativamente más corto que para el primer anodizado. Segundo, que el mínimo de corriente es mayor para el segundo anodizado que para el primero. El mayor tiempo para alcanzar la condición de estado estacionario en la primera anodización es simplemente debido al hecho de que el comienzo de la estructura de poro no se produce hasta que no comienza la nucleación de éste y esto se produce a tiempos más largos en la primera que en la segunda anodización. Después de la primera oxidación y de la retirada del óxido, la capa de aluminio es texturizada, debido a las huellas que dejaron los poros formados. Sobre esta superficie texturizada en forma cóncava, la resistencia es más baja y el campo eléctrico más alto, de esta forma la nucleación del poro es más fácil sobre esta superficie. Además los efectos térmicos, los altos campos eléctricos y el cambio de mecanismo de difusión (de difusión plana a difusión esférica) acelera la velocidad de difusión de protones a la interfase óxido/disolución y esto da como resultado una gran aceleración de los procesos de disolución de la capa barrera y de crecimiento del poro.

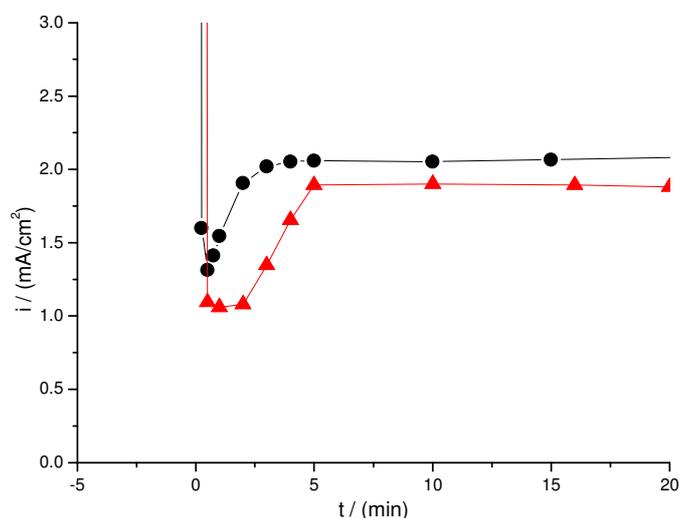


Figura 5. Curvas corriente-tiempo para el primer (▲) y segundo (●) anodizado a 40 V y $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 0.3 M de ácido oxálico.

La Fig. 6 muestra una imagen de AFM de la segunda capa de anodizado para las condiciones de crecimiento enunciadas en el pie de figura. En esta imagen se puede observar el perfecto ordenamiento hexagonal de la capa porosa e insertado en la imagen los valores del tamaño de poro y la distancia interporo en una imagen del perfil. El tamaño de poro de estas muestras es del orden de 45 nm y la distancia interporo de unos 100 nm. Si comparamos estos valores con los medidos para la base sobre la que se hace el anodizado cuyos valores son de 100 nm para el tamaño de poro y de 188 nm para la distancia interporo, podemos decir que el proceso de anodizado sobre la superficie texturizada va disminuyendo y estrechándose el poro conforme va creciendo, o disminuyéndose la disolución del óxido de aluminio frente a la formación de este.

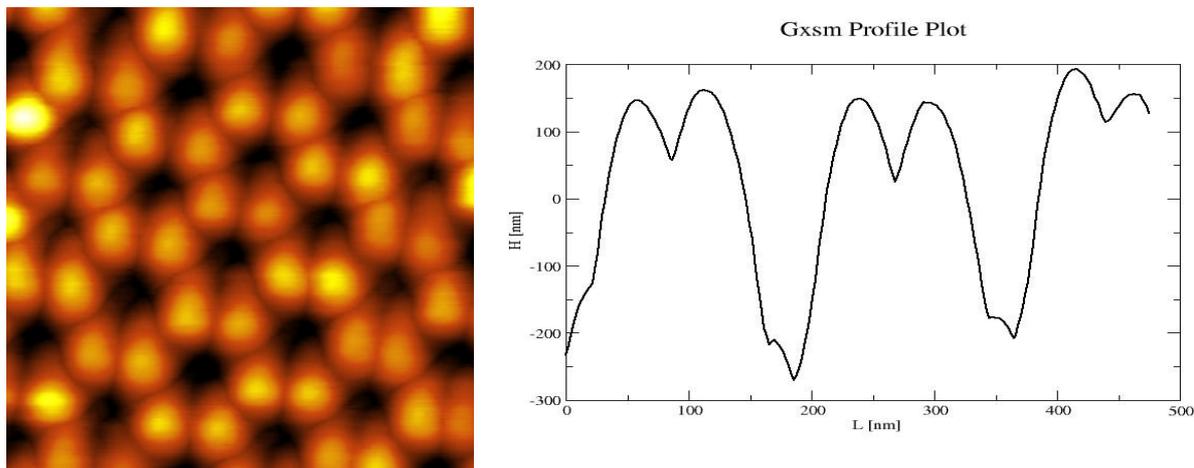


Figura 6. Estructura de la segunda capa de anodizado obtenida a 40 V y 5 °C en 0.3 M de ácido oxálico en una hora, tamaño de poro y distancia interporo. Realizado por AFM. Escala de la imagen 500 nm.

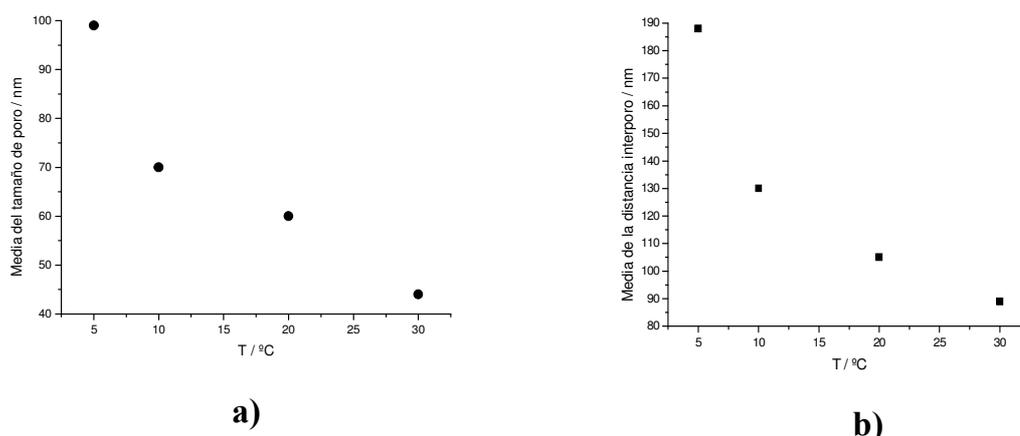
El efecto de la temperatura de anodizado en el tamaño de poro y distancia interporo se puede ver en las Figs. 7a y 7b. En ellas se puede observar una disminución de ambos parámetros cuando aumenta la temperatura del electrolito. Una explicación a este hecho puede darse en base al proceso que ocurre. Cuando aumentamos la temperatura, la densidad de corriente medida incrementa, si consideramos que la densidad de corriente total puede ser dividida en dos procesos:

- Una densidad de corriente que llamaremos iónica (i_{ion}) debida a la oxidación del aluminio en la interfase metal/óxido
- Una densidad de corriente que llamaremos electrónica (i_{el}), debida al proceso faradaico que ocurre en la interfase óxido/electrolito tal como la evolución de oxígeno.

$$i = i_{ion} + i_{el}$$

Y considerando que la i_{ion} se puede dividir en otras dos densidades de corriente, una que llamaremos $i_{formación}$, indicando la contribución de la formación del nuevo óxido y otra que llamaremos $i_{disolución}$ relacionada con la disolución de los iones Al^{3+} desde el electrolito hacia la capa barrera.

Todas estas densidades de corriente se ven afectadas por el valor de la temperatura, pero la que se ve más influenciada por este parámetro es la de formación. Es decir, tomando esto en cuenta, el tamaño de poro debería de disminuir cuando la temperatura del electrolito aumentara, ya que el proceso de formación del óxido es mayor que el de disolución. Esta hipótesis es consistente con los resultados en cuanto a tamaño de poro e interporo al aumentar la temperatura.



Figuras 7. Variación del tamaño de poro y de la distancia interporo con la temperatura. Anodizado realizado a 40 V, 5 °C en 0.3 M de ácido oxálico.

Hay que indicar que aunque se obtiene menor tamaño de poro al aumentar la temperatura, también se produce una menor homogeneidad en la estructura, las nanoestructuras que presentan mayor tamaño de dominio son aquellas que son crecidas a más baja temperatura.

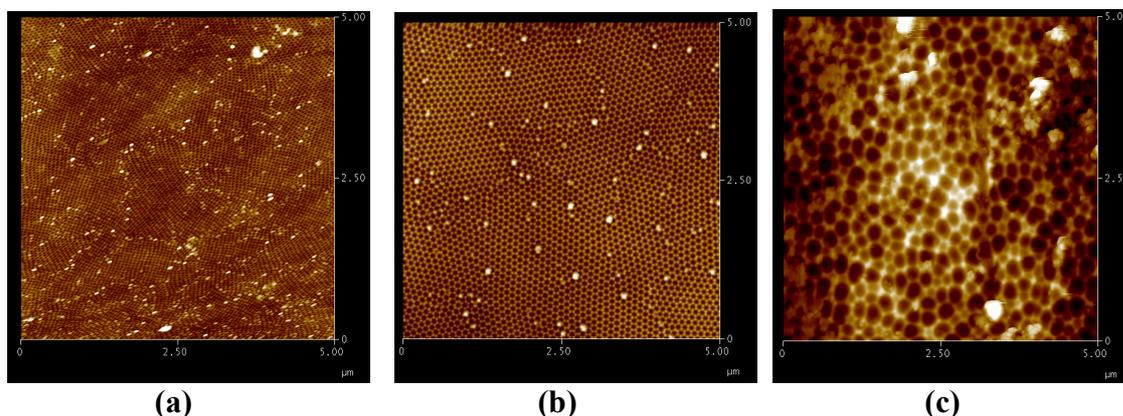


Figura 8. Fotografías de AFM para tres anodizados en: a) ácido sulfúrico, b) ácido oxálico y c) ácido fosfórico.

El tamaño de poro y la distancia interporo también se ha estudiado empleando diferentes electrolitos. La Fig. 8 presenta tres micrografías obtenidas por AFM de tres muestras de aluminio anodizadas en ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico después de la retirada del óxido del primer anodizado. A simple vista se observa que el mayor tamaño de poro corresponde al óxido obtenido en ácido fosfórico, seguido por el obtenido en ácido oxálico y finalmente el obtenido en ácido sulfúrico. La medida de estos parámetros a través de los perfiles se muestra en la Tabla I. El ácido fosfórico es un ácido cuyo efecto para disolver el óxido es mucho mayor, por lo tanto la velocidad de disolución es mayor que la de formación. Por esta razón el tamaño de poro se incrementa. Todo lo contrario

ocurre con el ácido sulfúrico, siendo en este caso el tamaño de poro y la distancia interporo muy pequeña. Por último el ácido óxalico se encuentra entre ambos ácidos.

Tabla I. Valores del tamaño de poro y distancia interporo de los anodizados obtenidos en la Fig. 8.

Disolución	Tamaño de poro / nm	Distancia interporo / nm
Ác. sulfúrico	30	77
Ác. oxálico	100	188
Ác. fosfórico	136	234

Conclusiones

Se han obtenido nanoestructuras de óxido de aluminio con un alto ordenamiento y tamaño de dominio en sustratos de aluminio de alta pureza, eliminando dos etapas: el tratamiento térmico del sustrato y el electropulido del mismo. De los electrolitos estudiados el ácido oxálico parece el más adecuado para obtener estas estructuras debido a que la velocidad de formación y de disolución del poro es de la misma magnitud. Un incremento de la temperatura del medio electrolítico produce una disminución del tamaño de poro, aunque las nanoestructuras generadas presentan más irregularidades que las que son obtenidas a bajas temperaturas. Para obtener estructuras ordenadas y de dominios grandes hay que buscar las condiciones de potencial y tiempo en cada uno de los electrolitos de trabajo. En las mejores condiciones de trabajo utilizando disolución de ácido oxálico como electrolito, a temperaturas entorno a 5 °C y con un doble anodizado de 24 y 1 hora, se han obtenido dominios ordenados de aproximadamente 2 µm.

Agradecimientos

Se agradece al Ministerio de Educación y Ciencia por el apoyo económico a través del proyecto CTQ2005-004469

Resumen

Se han obtenido óxidos de aluminio con dominios bien definidos en el rango de las 2 μm mediante dos etapas de anodizado, una primera que produce la texturización de la superficie del aluminio tras un largo periodo de anodización y una segunda a menor tiempo. Se ha estudiado la influencia del potencial en el proceso de anodizado encontrando que dependiendo del electrolito empleado existe un potencial óptimo para la generación de estructuras bien ordenadas. Se ha comprobado como la temperatura del electrolito es fundamental para obtener dichas estructuras, observándose como al incrementar la temperatura disminuye el tamaño de poro, aunque las estructuras más ordenadas se obtienen a temperaturas bajas. Otro factor que influye en el orden de los óxidos formados es el electrolito, comprobando que el empleo de ácido sulfúrico produce tamaños de poro muy pequeños, mientras que las estructuras crecidas en ácido fosfórico presentan tamaño de poro grande. El ácido oxálico muestra tamaños de poro intermedio entre los dos electrolitos citados.

Palabras clave: óxido de aluminio, anodizado, nanoporos, influencia de la temperatura.

Referencias

1. O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3735.
2. A.P. Li, F. Müller, K. Nielsch and U. Gösele, *Adv. Materials. Commun.* 11 (1999) 483.
3. H. Asoh, K. Nishio, M. Nako, T. Tamamura and H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B152.
4. M.S. Sander and L.S. Tan, *Adv. Materials* 13 (2003) 393.
5. T. Ohgai, Y. Hoffer, L. Gravier and J. Ansermet, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 1007.
6. H. Masuda and K. Fukuda, *Science* 268 (1995) 1466.
7. G.E. Thompson, *Thin Solid Films* 297 (1997) 192.
8. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6023.
9. F. Keller, M.S. Hunter and D.L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 411.
10. H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura and K. Nishio, *Adv. Materials* 15 (2003) 161.
11. H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L1340.
12. H. Masuda, F. Hasegawa and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L127.
13. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao and T. Tamamura. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2770.
14. B. Long and L. Wei Sang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 2527.