

СПЕКТР АНОДНОЙ ГАЛЬВАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АЛЮМИНИЯ

С.М.Иконописов, Л.В.Андреева

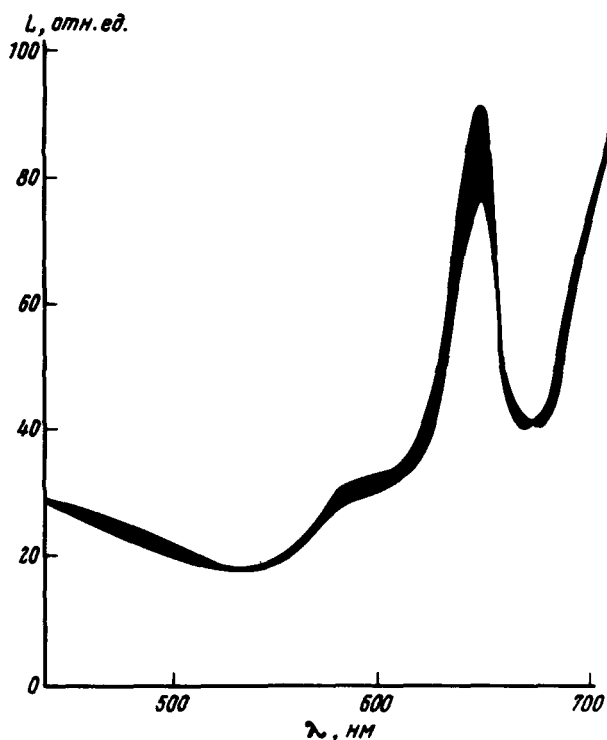
Показано, что спектр анодной гальванолюминесценции алюминия в неводном электролите не зависит от примесей в металле. Указано на несостоятельность существующих гипотез о природе этого явления.

До настоящего времени ряд исследователей [1 – 9] занимался спектром анодной гальванолюминесценции (АГ) алюминия лишь только в водных растворах. Поэтому мы сочли интересным снять спектр АГ в неводном электролите. Наши исследования, однако, привели к неожиданным результатам, ставящим под сомнение существующие представления о физической сущности этого явления.

Нами использовался алюминий различной чистоты: сверхчистый (99,999% Al) и технический (99,62% Al; 0,20% Fe; 0,15% Si; 0,02% Cu; 0,04% Mn + Mg).

В процессе выбора подходящего электролита измерения проводили в различных неводных растворах, применяющихся в конденсаторном производстве в качестве нерастворяющихся электролитов. Остановились мы на 0,5 N растворе адипината аммония в этиленгликоле, так как в нем свечение имело относительно большую интенсивность. АГ изучалась при термостатировании (10°C), перемешивании электролита и под-

держивании постоянной плотности тока (10 ма/см^2) с помощью электронного гальваностата. Процесс анодирования прекращался при напряжениях на 10 – 20 в меньших напряжения искрения. Регистрацию спектров излученного света проводили по известному методу накапливающей количественной спектрографии. Использовался спектрограф со стеклянной оптикой и эффективной дисперсией в мм/нм соответственно: 1,8 (450 нм); 0,8 (550 нм) и 0,35 (650 нм). Спектры АГ вместе с реперными линиями ртутной или натриевой лампы снимались на сверхчувствительную панхроматическую фотопленку (Kodak 2475) и расшифровывались посредством самопишущего автоматического микроденситометра (Jouze-Loebl МК-111-С). Вносились общепринятые поправки на спектральную чувствительность использованной фотопленки и на нелинейное распределение экспозиции. Собственное поглощение фильтрующего свет электролита, определенное самопишущим спектрофотометром (Perkin Elmer 137-UV), оказалось весьма незначительным в области видимого света. АГ снимали со многих электродов с целью накопления достаточной экспозиции.



Спектральное распределение гальванолюминесценции для сверхчистого и технического алюминия

Как видно из рисунка, различия в спектральном распределении энергий излучения АГ для обоих видов алюминия нет. Другими словами спектр АГ не является специфичным для примесей содержащихся в основном металле, в отличие от утверждения ряда авторов [1–4]. Кроме того, спектральное распределение интенсивности АГ, снятое при одной и той же экспозиции (12 часов) и представленное в одинаковых относительных единицах, говорит в пользу соизмеримости интенсивностей вопреки тому, что в техническом алюминии содержание примесей в сотни раз больше, чем в "чистом". Все это находится в противоречии с эксперименталь-

ными результатами, иллюстрирующими связь спектра с примесями металла [1 – 4]. Оно не соответствует и электролюминесцентной модели АГ, которую долгое время считали завершенной [5]. Согласно этой модели АГ происходит в анодной окисной пленке, покрывающей металл, а порождающими излучательную рекомбинацию являются примеси, проникающие в окисел (обзор дается в [4, 5]).

По сути дела, полученные нами результаты согласуются с опубликованными в последние годы работами, в которых впервые обнаружена независимость спектра от примесей, а также его идентичность для различных металлов (Al, Ta, Zr, Si) [6 – 9]. Незамечено спектральное распределение светового излучения и при использовании различных нерастворяющихся электролитов [7], в том числе и электролитов, внедряющих анионы в формируемую анодную пленку [9]. На этом основании высказано предположение, что АГ является некоторым видом электрогенерированной хемилюминесценции, связанной с процессом, независимым от химической природы электролита [6 – 9]. Надо отметить, однако, что спектр АГ, обнаруженный нами, отличается в значительной мере от предложенного в качестве "универсального" для "нерастворяющихся" водных электролитов. Так как использованный нами неводный электролит принадлежит к группе нерастворяющихся электролитов, то следует отказаться от утверждения о независимости спектра АГ от вида электролита. С другой стороны, от возможности рассматривать АГ как электрогенерированную хемилюминесценцию надо тоже отказаться, так как это находится в противоречии с многократно подтвержденной [5] и до сих пор не вызывавшей сомнения зависимостью яркости АГ от толщины окисной пленки металла.

В заключение можно сказать, что полученные результаты являются необъяснимыми в рамках существующих гипотез о происхождении и механизме АГ, и что следует провести серьезную ревизию этих гипотез.

Кафедра физической химии
ВХТИ – София, Болгария

Поступила в редакцию
11 марта 1974 г.

Литература

- [1] M.Zentnerszwer, K.Guminski. Fund. Radiol., 4, 18, 1939.
- [2] Z.Ruziewicz. Bull. Acad. Polon. Sci, C13, 8, 661, 1960.
- [3] W.P.Ganley. P.M.Mooney, D.Huminik. Thin Solid Films, 3, 337, 1969.
- [4] W.P.Ganley. Thin Solid Films, 11, 91, 1972.
- [5] H.F.Ivey. Electroluminescence and Related Effects, New York, Academic Press, 1963.
- [6] Л.Л.Одынец, Ю.Е.Гардин. Изв. высш. уч. зав., сер. Физика 13, 151, 1970.
- [7] Ю.Е.Гардин, Л.Л.Одынец. Сб. Электролюминесценция твердых тел, Киев, изд. Наукова думка, 1971, стр. 215.
- [8] Ю.Е.Гардин, В.М.Кулабухов, Л.Л.Одынец, Г.А.Першина. Электрохимия, 7, 1184, 1971.
- [9] Ю.Е.Гардин, В.М.Кулабухов, В.А.Легостаев. Электронная техника, сер. 5, 27, 83, 1972.