

С.Ю. Медведева

## Получение оптически активных структур на основе гидроокиси и оксида алюминия с добавлением ионов металлов

В работе рассмотрен способ получения светоизлучающих структур на основе пористого оксида алюминия с примесью атомов Cu, Co, Sn, Pb, Bi, Cd в виде ионов. Изучены условия получения данных структур. Получено объёмное свечение. Наблюдалось свечение высокой интенсивности в щелочном растворе. В кислой среде свечение отсутствует. Выяснено, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Sn}^{2+}$  вызывают свечение слоя окиси алюминия при подаче переменного напряжения. Возможные области применения данного явления: производство полупроводников, на основе которых возможно применение эффекта в солнечных батареях, датчики микропримесей ионов некоторых металлов, получение плазменных структур и др.

**Ключевые слова:** пористый оксид алюминия, электролюминесценция, свечение, светоизлучающие структуры, плазма, лазеры.

### I. Введение

Пористый оксид алюминия обладает уникальной структурой, позволяющей изготавливать столбиковые, нитевидные, точечные, конусообразные и другие элементы с нанометровыми размерами [2].

Известно, что на основе гидроокиси алюминия можно получать различные упорядоченные пористые структуры [1, 2], которые могут использоваться для формирования металлических и полупроводниковых квантовых точек и нитей [2]. На основе литературных данных возникло предположение о возможности получения структур на основе пористого оксида алюминия с ионами металлов, способных излучать в оптическом диапазоне.

Получены светоизлучающие микроструктуры, которые не описаны в изученной литературе.

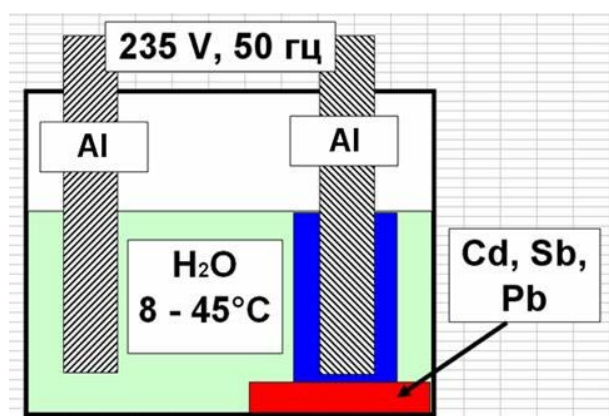


Рис. 1. Схема установки

### II. Проведение эксперимента

Для проведения эксперимента собрали установку (рис. 1). На двух алюминиевых электродах в водопроводной воде ( $\text{pH} \approx 7$ , содержание  $970 \text{ мг/л}$ ) нарастили слой оксида алюминия толщиной 2–3 мм (рис. 2, 3). Периодиче-

ски меняли воду в ячейке для удаления хлопьев  $\text{Al}(\text{OH})_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ , образующейся в результате реакции алюминия с водой и затрудняющей наблюдение.

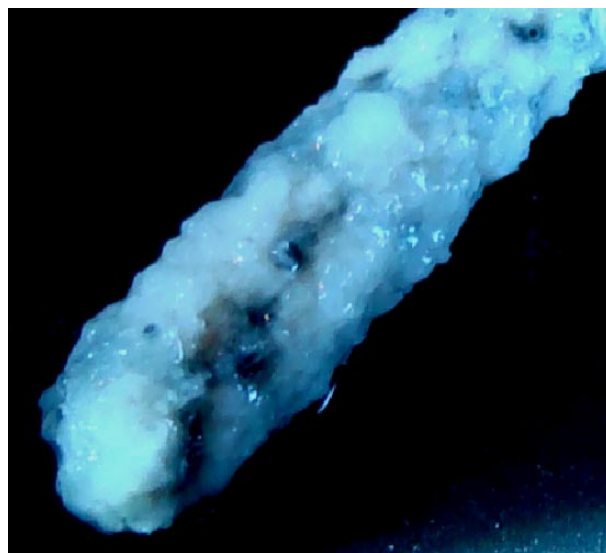


Рис. 2. Алюминиевый электрод, покрытый слоем оксида алюминия

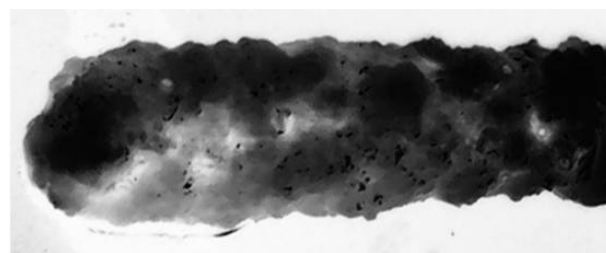


Рис. 3. Алюминиевый электрод (изображение обработано в Adobe Photoshop 7)

В первой серии опытов на алюминиевых электродах нарастили слой оксида алюминия. Внесли небольшое количество сплава Вуда (Pb, Sn, Bi, Cd) в виде таблеток под каждый электрод. Подали напряжение 235 В, 50 Гц. Наблюдали появление ярких белых вспышек вначале в зоне контактов алюминиевых электродов с таблетками сплава

Вуда, затем вспышки распространились на весь объём осаждённой окиси алюминия.

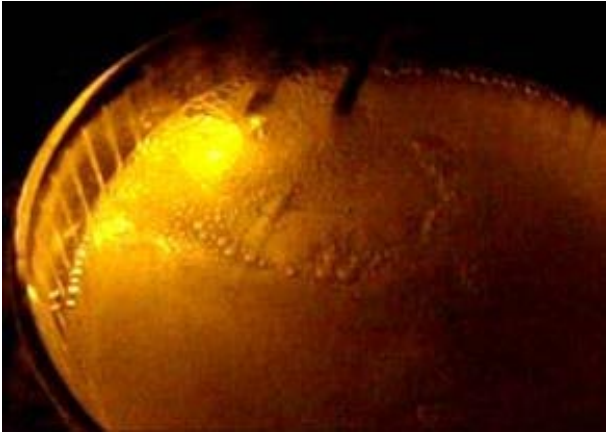


Рис. 4. Мощные вспышки в щелочной среде

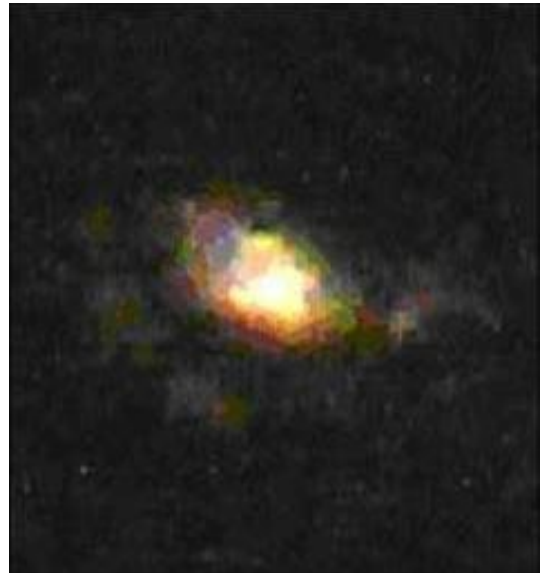


Рис. 7. Одиночная вспышка на электроде



Рис. 5

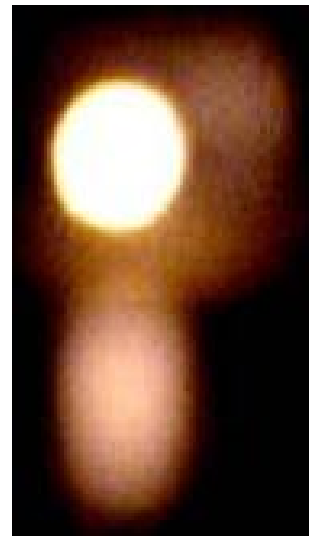


Рис. 8



Рис. 6



Рис. 9

С течением времени появилась разноотечность вспышек. Интенсивность вспышек была достаточной для визуальной регистрации. В кювету с водопроводной водой добавили  $1 \text{ см}^3$  40% раствора NaOH и опустили в полученный раствор алюминиевые электроды. При подаче напряжения наблюдаются яркие, мощные вспышки (рис. 4, 5, 6, 7, 8, 9). При отключении электродов от сети наблюдается ЭДС (рис. 10).

Напряжение, mV пара Al/Co

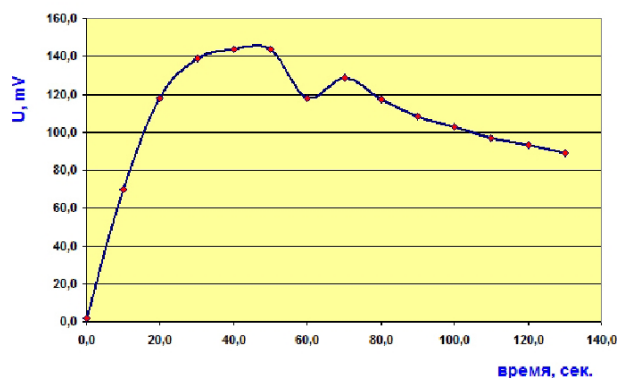


Рис. 10. График зависимости напряжения на электродах с добавлением ионов нитрата кобальта (после снятия внешнего напряжения) от времени



Рис. 11. Мелкие вспышки на электродах

При проведении второго опыта один из электродов заменили на медный. Напряжение на электродах составляло 235 V, 50 Гц. Для опытов использовалась водопроводная вода. Сплав Вуда не добавлялся с целью выяснения возможности получения свечения на алюминиевом и медном электродах. Через 5 минут на алюминиевом электроде

появились многочисленные мелкие яркие белые вспышки (рис. 11). Через 3–4 секунды они исчезли. После повторной подачи напряжения снова появились на 3–4 секунды и снова исчезали.

Нарастили оксид алюминия действием переменного тока в водопроводной воде. Нанесли раствор нитрата свинца на один из электродов (правый). При подаче напряжения наблюдались вспышки одновременно на обоих электродах. При добавлении NaCl интенсивность вспышек увеличилась. При определённых условиях вспышки наблюдались переменнo то на одном, то на другом электродах (рис. 12), на части электрода (рис. 13), которая не погружена в воду, при этом свечения на других частях электрода не было. После стояния электродов в течение недели в растворе сменили раствор на осмотическую воду и подали напряжение. Наблюдали фоновое свечение. При добавлении «Сакской рапы» в раствор интенсивность свечения резко возросла. Наблюдались мощные вспышки, некоторые имели сферическую форму, что указывает на образование плазменных структур (рис. 6, 8, 9). При прекращении подачи напряжения наблюдалось синее послесвечение стеклянных стенок кюветы (рис. 14), вероятно вызванное присутствием рентгеновского излучения в спектре свечения. Возможной причиной возникновения рентгеновского излучения является взаимодействие плазмы со светоизлучающими структурами [5].



Рис. 12. Свечение одного из электродов



Рис. 13. Свечение верхних частей электродов



Рис. 14. Синее свечение после прекращения подачи напряжения на электроды

На алюминиевых электродах нарастили слой оксида алюминия. На один из электродов нанесли нитрат олова и добавили в раствор  $\text{NaHCO}_3$ . При подаче напряжения вспышки вначале наблюдались на обоих электродах, а затем в верхней узкой области на правом электроде. С повышением температуры вспышки исчезли.



Рис. 15. Сферическая вспышка

При проведении аналогичного опыта с добавлением нитрата кобальта вместо нитрата олова наблюдалось свечение на обоих электродах. Подали напряжение и наблюдали появление ярких вспышек на обоих электродах. Наблюдалось появление вспышек поочередно, то на одном, то на другом электроде (рис. 12). Форма вспышек различна: наблюдались как строго сферические (рис. 6, 8, 9, 15), так и неправильной формы (рис. 7). При появлении вспышек при определённых условиях слышен «свистящий» звук, возможно вызванный горением водорода, выделяющегося на электродах. Зафиксирован узкий направленный луч излучения исходящий от вспышек (рис. 16).

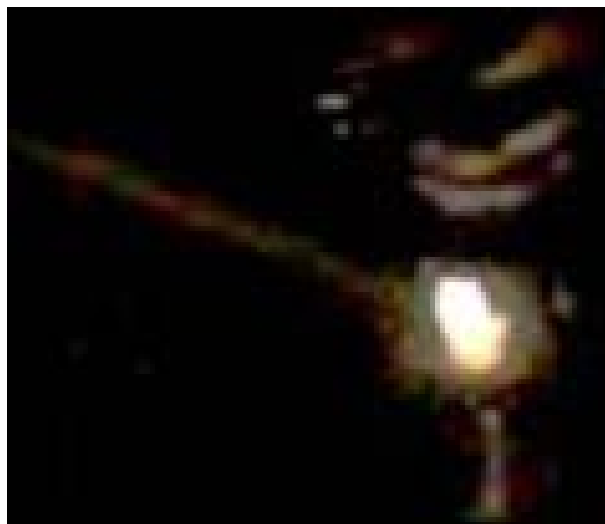


Рис. 16. Луч, направленный из вспышки

В ЦКП МГУ (Гончар К. А., Тимошенко В. Ю.) был снят спектр вспышек (рис. 17) на поверхности оксида алюминия, который нарастили на алюминиевых электродах при добавлении ионов меди в виде ацетата меди (II).

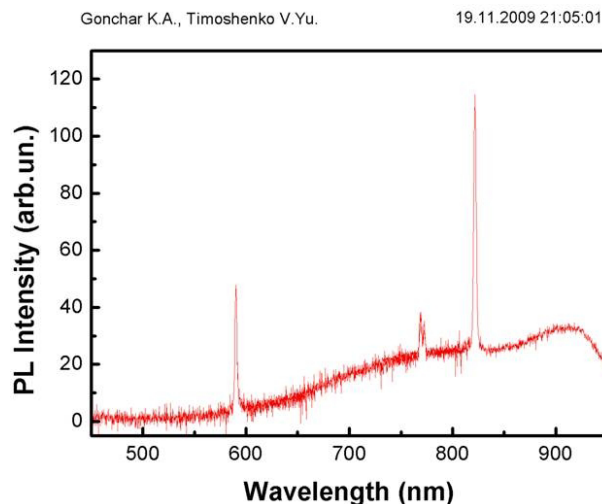


Рис. 17. Спектр вспышек ЦКП МГУ (Гончар К. А., Тимошенко В. Ю.)

Таким образом, светоизлучающие структуры также получены на алюминиевых электродах с добавлением растворов солей:  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (опыты производились отдельно для

каждого случая и на отдельной паре электродов). Даже следовые количества солей тяжёлых металлов вызывают визуально фиксируемое свечение.

### III. Результаты и их обсуждение

В ходе проведения работы выявлены следующие закономерности появления свечения. На алюминиевых электродах без ионов тяжёлых металлов в условиях эксперимента свечение не обнаружено.

В присутствии сплава Вуда появление вспышек наблюдается в диапазоне температур от 8 °С до 45–65 °С. Возможно это связано со стабильностью структур оксида алюминия с ионами металлов в данном интервале температур или изменением структуры поверхностного слоя оксида алюминия при более высокой температуре.

Частота вспышек максимальна при минимальной температуре. При более высокой температуре (85 °С) вспышки отсутствовали.

В паре электродов Cu/Al время появления вспышек 3–4 секунды после подачи напряжения.

При замене переменного тока на постоянный ток, вспышки наблюдались только на отрицательном электроде в течение 2–3 минут, а затем исчезли. Попытки «оживить» электроды переменным током удалось только для «бывшего» отрицательного электрода.

После механического удаления продуктов хлорирования с положительного электрода и повторного осаждения гидроокиси алюминия многочисленные вспышки на этом электроде появились вновь. Возможной причиной отсутствия вспышек при пропуске постоянного тока является свободный хлор, выделяющийся при электролизе на аноде и разрушающий светоизлучающие структуры.

При напряжении 26 В, 50 Гц вспышки не наблюдались. Возможно, шаговое напряжение было меньше необходимого для работы светоизлучающих структур.

По мере увеличения толщины слоя оксида алюминия на электродах, увеличивалась частота и интенсивность вспышек. Они не исчезали при повышении температуры, вплоть до кипения воды. Наблюдалось появление разнооттеночности вспышек, хорошо видимой на фотографиях.

В случае пары Al/Cu вспышки на поверхности алюминиевого электрода были мельче, многочисленнее и ярче, происходили с большей частотой, чем в паре Al/Al. Через 3–4 секунды вспышки исчезали, при этом температура воды не успевала подняться до 45 °С. После подачи напряжения, картина повторялась.

Вспышки наблюдались на части электрода, которая не погружена в воду, причём в это время на других частях электрода вспышки не наблюдались.

Наблюдалось объёмное свечение на электродах. При добавлении «Сакской рапы» в раствор интенсивность объёмного свечения возрастает, но пропадает через 2–3 с (резко ослабляется).

При определённых условиях вспышки наблюдались попеременно то на одном, то на другом электродах.

При добавлении в раствор щёлочи резко возрастает интенсивность и мощность вспышек на электродах. После прекращения вспышек наблюдается синее послесвечение регистрируемое инструментально.

Возможно создание методов спектрального анализа сверхмалых концентраций примесей в водных растворах, несложной методики, отсутствие дорогого и сложного оборудования, может представлять интерес при разработке и создании новых источников света и экологических исследований, создание модельных плазменных структур.

### IV. Выводы

В ходе проведения работы найдены условия получения микроструктур, способных излучать в оптическом диапазоне. Установлено, что структуры в условиях проведённых опытов нестабильны. Время жизни — доли секунды, но в то же время мощность оптического излучения достаточна для непосредственного наблюдения.

Изучено влияние температуры раствора и напряжения на интенсивность вспышек.

Установлено, что в кислой среде на чистых алюминиевых электродах вспышки отсутствуют, в результате взаимодействия окиси алюминия с кислотой. В щелочной среде наблюдаются интенсивное ослепительное свечение всей поверхности электродов. Светоизлучающие структуры получены на основе гидроокиси алюминия с добавлением в качестве ионов тяжёлых металлов:  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Причём свечение наблюдалось не на месте нанесения соли, а на всей поверхности электродов с осадённой гидроокисью алюминия (рис. 5, 12).

При измерении потенциала на электродах было обнаружено наличие ЭДС, изменяющееся по величине в виде «волны» (рис. 10). Обнаружено очень слабое свечение всего объёма гидроокиси алюминия в водопроводной воде при длительном стоянии электродов в рабочем растворе. При определённых условиях вспышки наблюдались периодически то на одном, то на другом электроде.

При добавлении в раствор щёлочи резко возрастает интенсивность и мощность вспышек на электродах. После прекращения вспышек наблюдается синее послесвечение стекла кюветы, регистрируемое визуально и видеосъёмкой. Все описанные явления зафиксированы фото и видеосъёмкой.



Автор выражает благодарность за организацию снятия спектра вспышек Виктору Юрьевичу Тимошенко и Евгению Алексеевичу Гудилину.

### Литература

1. Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium / ed. by W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz // Nature Nanotechnology.

2. *Борисенко В.Е., Воробьёва А.И.* Наноэлектроника. Часть 2. — Мн.: БГУИР, 2003.

3. *Ремзи Г.* Курс неорганической химии. Т. 1. — М.: ИЛ, 1963. — 919 с.

4. *Лазарук С.К., Сасинович Д.А., Кацуба П.С., Лабунюв В.А. [и др.]* Электролюминесценция наноструктурированного кремния в матрице анодного оксида алюминия. Физика и техника полупроводников. — 2007. — Т. 41, вып. 9.

*Поступила в редакцию 31.01.2010.*