

УДК 541.13

НИЗКОВОЛЬТНАЯ КАТОДНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ИОНОВ ОЛОВА И ИНДИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2000 г. В. В. Ягов, А. С. Коротков

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 11.03.99 г.

В последнее время интенсивно изучается явление эмиссии света при электролизе. Широкие возможности для электрохимической генерации люминесценции связаны с использованием электродов, покрытых барьерными диэлектрическими слоями. Катодные процессы в таких системах протекают с участием горячих электронов, что может приводить к излучению света [1, 2]. Интересно, что электрохимическим методом удается вызвать свечение тех веществ, которые не проявляют способности к люминесценции при облучении УФ-светом [2–8]. В частности, это относится к водным растворам солей индия(III) [7] и олова(IV) [8]. Исследованию люминесценции ионов этих металлов на алюминиевом электроде посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды изготавливали в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм из 99.99% Al. Перед употреблением их обрабатывали в 1 М КОН, затем промывали дистиллированной водой. Электрод закрепляли в тefлоновом корпусе, выделяя рабочую поверхность в виде круга диаметром 8 мм. Использовали ячейку с разделенными пространствами. Вспомогательный электрод – графитовая фольга, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный, относительно которого приведены все потенциалы в статье. Генерацию электролюминесценции (ЭЛ) осуществляли прямоугольными импульсами потенциала с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8.

Спектры регистрировали в диапазоне 300–700 нм с помощью ФЭУ-38 и монохроматора МДР-3, исправляли с учетом спектральной чувствительности регистрирующей системы и тренда интенсивности во времени. При изучении кинетики процесса световой и токовый сигналы синхронно записывали на плату сбора данных Л154 в IBM PC.

Растворы In(III) готовили, растворяя In_2O_3 квалификации “ос.ч.” в горячей концентрированной H_3PO_4 квалификации “ос.ч.” Маточный раствор Sn(IV) получали, растворяя металлическое олово квалификации “ч.д.а.” в горячей концентрированной H_2SO_4 квалификации “ос.ч.”

РЕЗУЛЬТАТЫ

Хотя низковольтная характеристическая люминесценция неорганических катионов возникает только во время катодных импульсов, анодные импульсы также необходимы для регенерации пассивирующего слоя. Обычно длительность анодных импульсов близка к длительности катодных и составляет несколько миллисекунд [1–8]. Возбуждающий потенциал такой формы – потенциал с краткой пассивацией (КП) – использован в настоящей работе для регистрации спектров (кривые 1 и 3 на рис. 1). При условиях, приведенных в подписи к рис. 1, оранжевая люминесценция олова и светло-голубая люминесценция индия хорошо видны при дневном свете и устойчивы во времени. Спектры 1 и 3 близки к представленным в работах [7, 8].

Для исследования кинетики процесса в миллисекундном диапазоне нами использован режим чередования относительно коротких катодных импульсов (20 мс, –5 В) с длительными периодами пассивации (5 с, 3 В). Идея состояла в том, чтобы к началу нового катодного импульса последствия предыдущего катодного импульса – повреждения в оксидном слое, разогревание, образование зародышей металлических осадков, концентрационные возмущения в растворе – были в максимальной степени устранены. Предполагали, что значительная длительность и мягкие условия периода пассивации (плотность тока – менее 1 мА/см²) должны обеспечить это условие.

Интенсивность ЭЛ ионов олова в режиме длительной пассивации (ДП) близка к значениям, характерным для КП, и даже несколько превышает последние. Спектры ЭЛ олова в обоих случаях

Интенсивность, отн. ед.

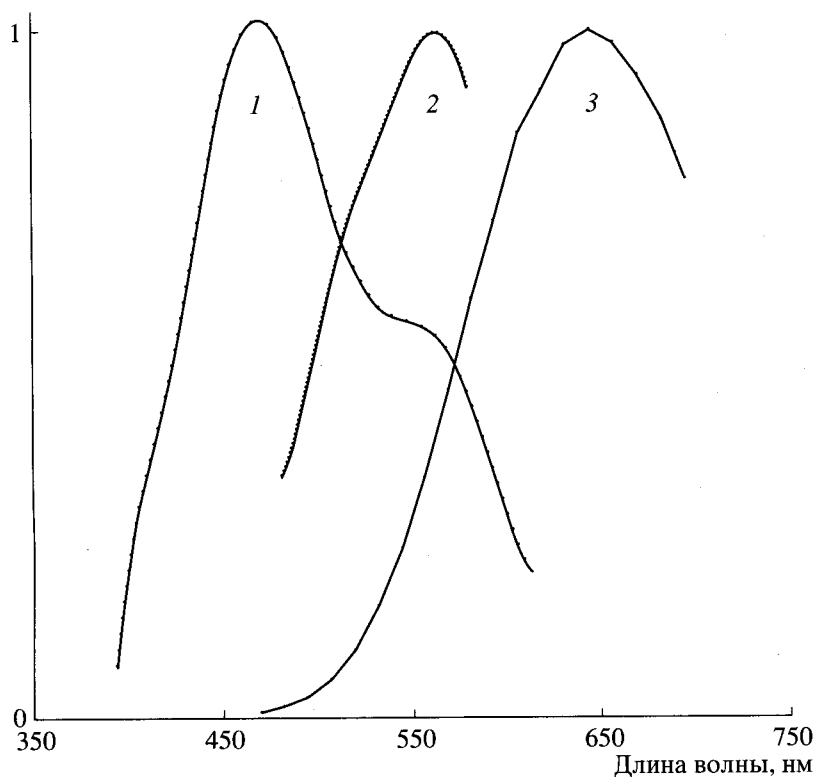


Рис. 1. Спектры ЭЛ ионов индия (1, 2) и олова (3) на алюминиевом электроде: 1 – 0.02 М In(III) в 1 М H_3PO_4 , форма потенциала 3 В, 1 мс/–7 В, 2 мс (КП); 2 – 0.02 М In(III) в 1 М H_3PO_4 , форма потенциала 3 В, 5 с/–7 В, 20 мс (ДП); 3 – 0.01 М Sn(IV) в 1 М H_3PO_4 , форма потенциала 4 В, 5 мс/–8 В, 5 мс (КП) или 3 В, 5 с/–7 В, 20 мс (ДП) (спектры совпадают).

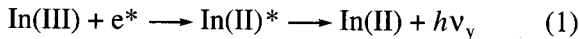
совпадают (кривая 3 на рис. 1). Для индия наблюдается иная картина: по интенсивности свечения режим ДП более чем на порядок уступает режиму КП. В случае ДП максимум спектра ЭЛ индия находится в желтой области (кривая 2 на рис. 1), тогда как при КП наблюдается светло-голубое свечение (кривая 1 на рис. 1).

Основной вклад в ЭЛ, по-видимому, вносят так называемые ртутьподобные ионы (т.е. ионы со структурой $(n-1)d^{10}ns^2$) – Sn(II) и In(I) [7, 8]. Фотолюминесценция (ФЛ) катионов этого класса, связанная главным образом с разрешенным переходом $sp \rightarrow s^2$, детально изучена [2, 9–13]. Ионы олова(II) широко используют как активаторы в кристаллофосфорах, в частности в фосфатных матрицах [9–11]; в работах [12, 13] описана ФЛ ионов In(I) в боратных стеклах. Следует отметить, что данные о ФЛ гидратированных ионов олова и индия отсутствуют. По-видимому, безизлучательный обмен энергии через систему водородных связей для этих частиц происходит очень быстро, поэтому наблюдать люминесценцию Sn(II) и In(I) удается только в твердых матрицах

[9–13]. В связи с этим прием в качестве рабочего предположения, что свет излучается ионами олова или индия, внедренными в оксидный слой.

Известные из литературы спектры ФЛ ионов Sn(II), находящихся в кислородном окружении с низкой симметрией [9, 10], практически совпадают со спектром, приведенным на рис. 1 (кривая 3), что позволяет сделать определенный вывод о природе эмиттера. В случае индия ситуация сложнее, так как спектр ЭЛ зависит от формы возбуждающего потенциала. Как видно из рис. 1, максимум на кривой 2, полученный в режиме ДП, соответствует плечу на кривой 1, записанной в условиях КП. Таким образом, в спектре ЭЛ индия содержатся два компонента, желтый и синий, интенсивность которых меняется в зависимости от условий возбуждения. В режиме ДП (кривая 2) доминирует желтый компонент, в случае КП более сильным оказывается синий. Для описанной выше картины удается найти аналогии в области ФЛ. В боратных стеклах ион индия(I), как видно, и в нашем случае, находится в кислородном окружении в неупорядоченной матрице [12, 13].

Спектры ФЛ, полученные в работах [12] и [13], записаны в разных условиях: при облучении мощным лазером [13] и при умеренной интенсивности источника возбуждения [12]. Максимум интенсивности ФЛ независимо от интенсивности возбуждения находится в синей области (около 420 нм), что связано с переходом $5sp \rightarrow 5s^2$ в In (I). Отличительной особенностью спектра ФЛ при мощном облучении является плечо в области 550–600 нм, происхождение которого авторы [13] связали с ионизованными центрами In(I), т.е. с люминесценцией ионов In(II). Примем в качестве рабочего предположения, что синий компонент – это люминесценция In(I), а желтый компонент – люминесценция In(II). Тогда результаты измерений ЭЛ допускают следующую интерпретацию. Во время катодного импульса часть ионов индия оказывается в формах In(II) и In(I). В режиме ДП, когда длительность анодного импульса составляет 5 с, к началу нового катодного импульса весь индий переходит в трехвалентное состояние. Взаимодействие In(III) с горячим электроном e^*

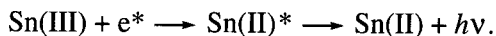
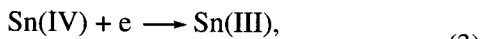


в конечном счете приводит к испусканию кванта желтого света $h\nu_y$, что соответствует спектру 2 на рис. 1.

В режиме КП, когда длительность анодного импульса составляет 1 мс, к моменту нового катодного импульса сохраняется (или образуется при неполном окислении In(I)) значительное количество ионов In(II), и основной вклад в излучение вносит схема



По аналогии со схемами (1) и (2), можно предположить, что и в случае олова вклад в ЭЛ может вносить не только Sn(II), но и Sn(III). Этот вариант возможен, если допустить, что спектры люминесценции этих форм сильно перекрываются. Однако, поскольку ни экспериментальными доказательствами, ни литературными данными о люминесценции Sn(III) мы не располагаем, будем считать, что для ионов олова реализуется следующая схема:



Различая e и e^* , мы проводим границу в функции распределения электронов, выделяя горячие электроны, энергия которых достаточна для образования возбужденного иона.

Из схем (1)–(3) следует, что интенсивность излучения определяется концентрацией и энергетическим распределением электронов, а также содержанием неустойчивых валентных форм олова и индия – ионов Sn(III) и In(II). Рождение и гибель ионов Sn(III) и In(II) в водных растворах в услови-

ях флеш-фотолиза [14] и импульсного радиолиза [15, 16] наблюдали в миллисекундном диапазоне. Можно ожидать, что данные о процессах с участием Sn(III) и In(II) могут быть получены из анализа кинетических кривых ЭЛ на тех же (или близких) временах. На решение этой задачи ориентированы кинетические измерения в условиях ДП.

Результатом кинетических измерений в режиме ДП является набор кривых интенсивности люминесценции $B_n(t)$ и силы тока $j_n(t)$, где n – номер импульса (см. рис. 2). При $n < 50$, как правило, наблюдается относительно быстрое изменение формы кривых. Однако при $n > 100$ система приходит в состояние, близкое к стационарному, которое сохраняется в течение многих часов. Как видно из рис. 2, в течение первых 30–40 импульсов интегральная интенсивность излучения растет, в то время как средняя сила тока падает. При этом форма кривых $B_n(t)$ и $j_n(t)$ меняется согласованно. На кривых ток–время при малых n наблюдается восходящий участок, причем его начало соответствует быстрому падению интенсивности ЭЛ. С ростом n ширина светового пика увеличивается, а восходящий участок на кривых $j_n(t)$ смещается к концу импульса и становится все более пологим, а при больших n сила тока становится практически постоянной.

Описанная картина, видимо, связана с формированием анодной пленки и внедрением в нее активатора. Повышение силы тока во время катодного импульса означает локальное разрушение оксидного слоя. Разрушение барьера приводит к снижению количества горячих электронов и соответственно к резкому падению интенсивности ЭЛ. С другой стороны, катодной пробой оксидной пленки сопровождается внедрением в поврежденную область катионов-активаторов, и, возможно, их восстановлением до металла. Как видно из сопоставления зависимостей ток–время на рис. 2а и 2б, в случае раствора олова(IV) сила тока существенно больше, чем в случае индия(III). Вероятно, ионы Sn(II) и Sn(IV) легче внедряются в решетку поверхностного Al_2O_3 , что облегчает перенос заряда через оксидный слой [17]. Во время длительного анодного импульса формирование анодной пленки наиболее интенсивно идет по участкам, поврежденным во время катодного импульса. Можно предположить, что заживление дефектов осуществляется столь эффективно, что новое разрушение происходит уже в другом месте. Таким образом, происходит своего рода сканирование и “укрепление” всех слабых участков в пленке с одновременным допированием ее активатором. Выход зависимости $j_n(t)$ на плато и расширение пиков $B_n(t)$ на полную длительность катодного импульса свидетельствуют о завершении этого процесса.

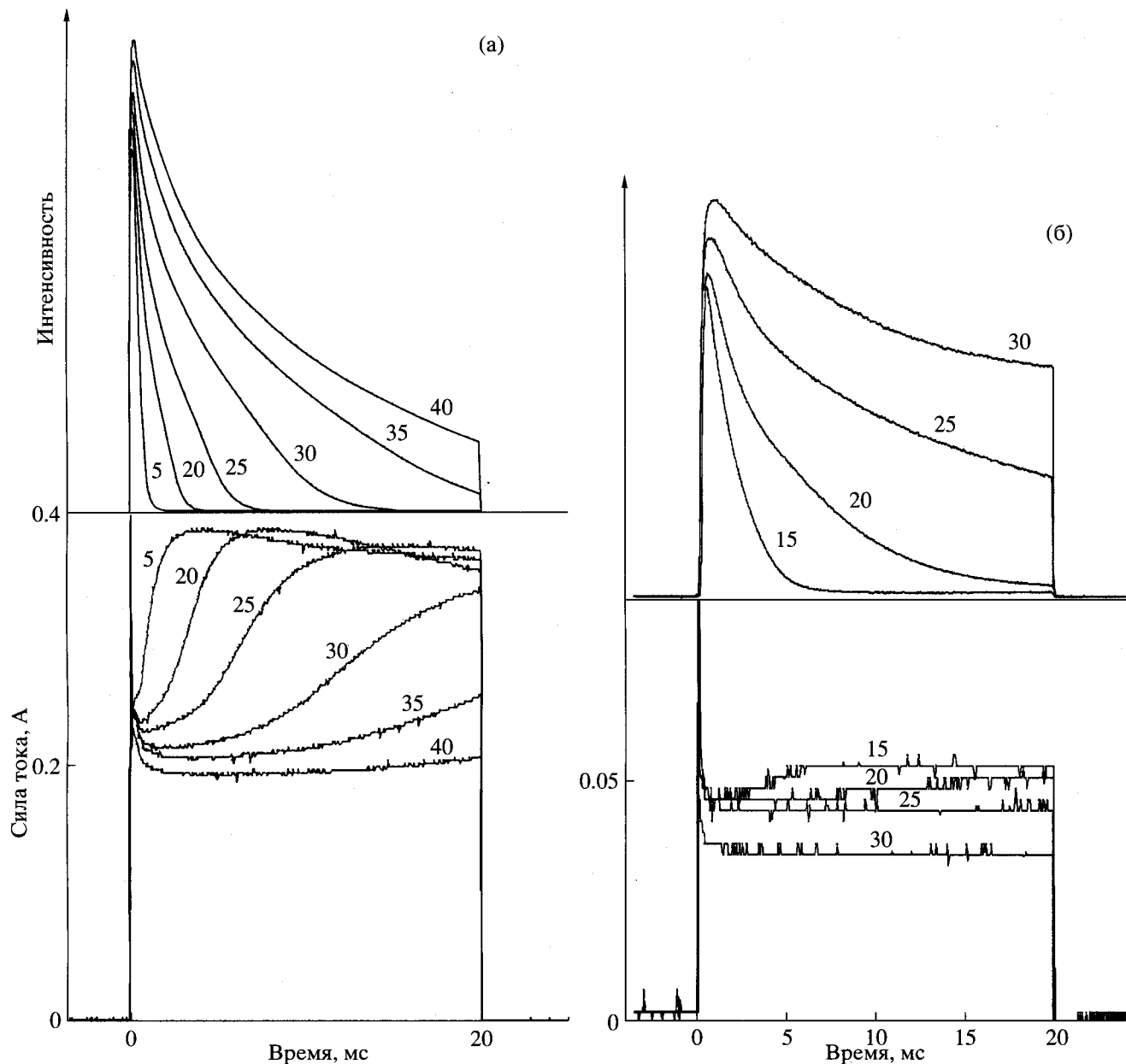


Рис. 2. Эволюция светового и токового сигналов в режиме ДП для 0.01 М Sn(IV) (а) и 0.02 М In(III) (б) в 1 М H_3PO_4 . Число на кривой – номер катодного импульса. Площадь рабочей поверхности – 0.5 см^2 , возбуждающий потенциал 3 В, 5 с/–5 В, 20 мс. Интенсивность света измерена без спектральной селекции.

То, что при больших n сила тока во время катодного импульса постоянна, позволяет предположить, что в этом случае свойства барьерного слоя, в том числе функция распределения электронов по энергии, не меняются, и зависимость $V_n(t)$ отражает кинетику рождения и гибели неустойчивых валентных форм: Sn(III) или In(II). Сопоставление экспериментальных кривых, полученных при больших n для различных значений катодных потенциалов и концентрации активато-

ра, с кинетической моделью будет представлено в следующей работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-32668).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kulmala S., Ala-Kleme T., Hakanen A., Haapakka K.* // *J. Chem. Faraday Trans.* 1997. V. 93. P. 165.

2. *Meulenkaup E.A., Kelly J.J., Blasse G.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 84.
3. *Haapakka K., Kankare J., Kulmala S.* // Anal. Chim. Acta. 1985. V. 171. P. 259.
4. *Haapakka K., Kankare J., Kulmala S.* // Anal. Chim. Acta. 1988. V. 209. P. 165.
5. *Ягов В.В., Зуев Б.К.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. С. 287.
6. *Ягов В.В.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. С. 502.
7. *Ягов В.В.* // Доклады РАН. 1996. Т. 350. С. 226.
8. *Ягов В.В.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. С. 536.
9. *Халуповский М.Д., Ишунин В.К.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 37. С. 762.
10. *Donker H., Smit W.H.A., Blasse G.* // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. P. 3130.
11. *Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н.* Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
12. *Белый М.У., Охрименко Б.А., Яблочков С.М.* // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26. С. 1790.
13. *Белый М.У., Зеленский С.Е., Охрименко Б.А., Яблочков С.М.* // Изв. АН СССР. 1985. Т. 49. С. 2010.
14. *Shinovara N., Mori K., Inoue M.* // Chem. Lett. 1986. № 5. P. 661.
15. *Сухов Н.Л., Ершов Б.Г.* // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. С. 113.
16. *Schwok A.S., Rabani J.* // Radiat. Phys. Chem. 1984. V. 23. P. 211.
17. *Venugopal A., Veluchamy P., Selvam P., Minoura H., Raja V.S.* // Corrosion. 1997. V. 53. P. 808.