

**К. В. ЧЕРНЯКОВА¹, И. А. ВРУБЛЕВСКИЙ¹,
М. И. ИВАНОВСКАЯ²**

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,
ПОЛУЧЕННОГО В РАСТВОРЕ ВИННОЙ КИСЛОТЫ**

*¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь*

*²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь*

Пористые мембраны оксида алюминия, полученного электрохимическим окислением алюминия в электролитах на основе органических кислот (щавелевой, малоновой, винной и др.), обладают фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра [1–4]. Однако большинство исследований люминесцентных свойств анодного оксида алюминия (АОА) выполнено на образцах мембран, полученных в растворах щавелевой кислоты. Растворы щавелевой и винной кислот различаются по скорости растворения алюминия. Растворы щавелевой кислоты

относятся к электролитам со средней эффективностью растворения алюминия в процессе анодирования [5]. Растворы винной кислоты являются слабо растворяющими алюминий электролитами, их применение при анодировании алюминия изучено мало. Практически не исследованы и свойства мембран, получаемых в этом электролите [4, 5]. В растворе щавелевой кислоты пленки пористого оксида алюминия обычно формируются при напряжении не более 70 В, при использовании винной кислоты в качестве электролита напряжение анодирования можно повысить до 190 В [3], что позволяет существенно изменить пористую структуру мембраны АОА и повлиять на процессы окисления-растворения алюминия, окисления и включения анионов кислоты и продуктов их электрохимического преобразования в структуру анодного оксида алюминия.

Цель данной работы – исследовать ФЛ в видимой области спектра АОА, полученного в растворе винной кислоты, и установить связь интенсивности и природы свечения со структурой и условиями получения мембран.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для анодирования использовали алюминиевую фольгу (99,999 %) толщиной 10 мкм (Goodfellow). Из фольги вырезали полоски размерами 2×2,5 см, которые анодировали с двух сторон в гальваностатическом режиме. При анодировании алюминия электролит интенсивно перемешивали. Температуру электролита ($18,0 \pm 0,1$) °С поддерживали, используя термостат Thermo Haake DC10. Анодирование в 0,4 М растворе винной кислоты ($C_4O_6H_6$, «ч. д. а.») проводили при постоянной плотности тока $6,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в течение 70 мин до полного окисления алюминия. Напряжение анодирования на участке стационарного роста АОА составляло 198 В. Образцы прогревали на воздухе в программируемой муфельной печи Zhermask, в интервале 100–700 °С, с шагом 100 ° в течение 2 ч.

Использование метода двустороннего анодирования имеет важное преимущество относительно метода одностороннего анодирования при изучении природы ФЛ, так как позволяет исключить операцию удаления остаточного слоя алюминия, химическое растворение которого может вызвать изменения в поверхностном слое АОА, оказывая тем самым влияние на его свойства.

Поперечное сечение мембран исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL-840А.

Спектры ФЛ записывали при комнатной температуре на флуоресцентном спектрометре PerkinElmer LS 50 В в диа-

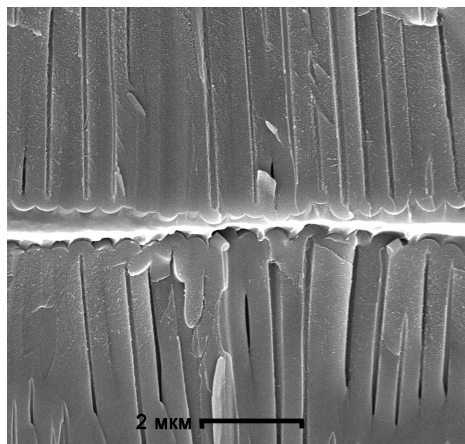


Рис. 1. Поперечное сечение мембран АОА, сформированных в растворе винной кислоты

пазоне длин волн 300–600 нм при возбуждении ксеноновой лампой (диапазон $\lambda_{\text{возб}} = 255\text{--}375$ нм). В данной работе анализировали спектры, записанные при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм, поскольку в этом случае интенсивность ФЛ анодного оксида алюминия является максимальной. Для анализа спектров ФЛ использовали аппроксимацию кривыми Гаусса. Во всех случаях полоса люминесценции хорошо описывается комбинацией кривых Гаусса с коэффициентом корреляции $\sim 0,99$. Для сравнения записывали спектры ФЛ веществ, которые по структуре сходны с мембраной (аморфный Al_2O_3) или могут присутствовать в качестве примесей в анодном оксиде алюминия (винная кислота и графит).

Спектры ЭПР записывали при 77 К и 300 К на спектрометре VARIAN E 112 на частоте 9,35 ГГц (X -диапазон). Мощность СВЧ-излучения изменяли в диапазоне 1–100 мВт, амплитуду модуляции 0,5–1 Гц при частоте модуляции 25 кГц. Концентрацию парамагнитных центров определяли относительно угольного эталона, значение g -факторов – относительно положения линий сверхтонкой структуры (СТС) $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$.

ИК-спектры мембран АОА записывали на спектрометре Bruker IFS 48 FTIR в просвечивающем режиме в интервале волновых чисел 400–4000 cm^{-1} с точностью 1 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пористый АОА, полученный в 0,4 М растворе винной кислоты, является рентгеноаморфным как в исходном состоянии, так и после прогрева до 700 °С. Как правило, кристаллизация анодного оксида алюминия происходит выше 800 °С [6]. На рис. 1 представлен СЭМ-снимок поперечного сечения полученной мембраны АОА, который отражает характерную особенность ее пористой структуры с параллельным расположением пор.

Спектры ФЛ таких мембран АОА при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм представляют собой широкую полосу свечения шириной 105 нм (полная ширина на полувысоте (ПШПВ) в диапазоне длин волн 350–600 нм) с положением максимума при 435–450 нм (рис. 2). Наблюдаемая широкая полоса ФЛ может быть представлена как суперпозиция четырех полос. Результаты разделения полного спектра на составляющие полосы, выполненного методом аппроксимации кривыми Гаусса, представлены в таблице.

Из представленных данных следует, что все центры ФЛ присутствуют в исходной (до прогрева) мембране АОА. Слабая по интенсивности ФЛ исходных мембран может быть обусловлена как малой концентрацией в них центров ФЛ, так и ее гашением на ОН-группах, присутствующих в структуре Al_2O_3 в большом количестве [1–4, 6]. С увеличением температуры прогрева мембран интенсивность ФЛ увеличивается, достигая максимума при 500 °С (рис. 3), а затем резко уменьшается после прогрева при 600–700 °С.

Важно отметить, что при изменении температуры прогрева мембран в интервале 200–500 °С ширина спектра ФЛ и положение его максимума остаются

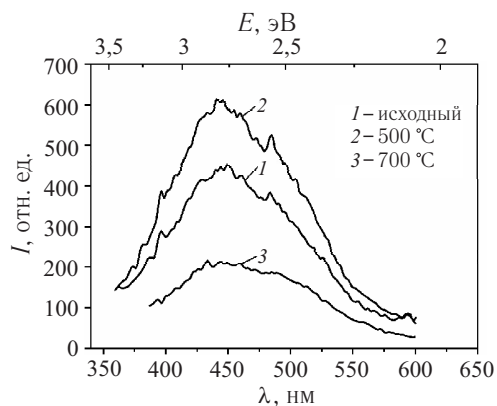


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции мембран АОА

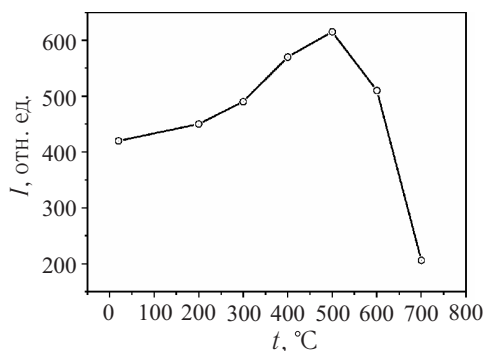


Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции мембран анодного Al_2O_3 от температуры

практически неизменными, а увеличивается только интенсивность всех линий. Следовательно, неизменность спектрального состава ФЛ мембран до и после их прогрева до $500\text{ }^\circ\text{C}$ указывает на одинаковую природу центров свечения [7]. И только после прогрева при $700\text{ }^\circ\text{C}$ наряду со снижением эффективности свечения наблюдается некоторое изменение профиля спектра ФЛ в результате меньшего снижения интенсивности свечения в области больших длин волн в сравнении с коротковолновой областью спектра (см. рис. 2 и таблицу). Как следует из данных таблицы, относительный вклад в общий спектр ФЛ полосы свечения при 400 nm становится меньше в 1,6 раза, а полосы при 510 nm — больше в 1,5–1,75 раза. Это означает, что в мембранах присутствуют, как минимум, два вида центров ФЛ, различающиеся термической стабильностью — устойчивость центров с $\lambda = 510\text{ nm}$ выше, чем центров с $\lambda = 400\text{ nm}$. Можно также отметить, что в спектре мембран, прогретых при $700\text{ }^\circ\text{C}$, положение максимумов каждой линии ФЛ немного смещается в сторону меньших длин волн относительно их положения в спектре низкотемпературных образцов, и суммарные интенсивности свечения при $400\text{--}437\text{ nm}$ и $474\text{--}510\text{ nm}$ становятся равными.

Большую ширину полосы ФЛ мембран можно объяснить тем, что в рентгеноаморфном оксиде алюминия свойства локальных электронных состояний даже одного и того же типа структурного дефекта изменяются в широком диапазоне. Кроме того, в структуре присутствуют разнообразные по химической природе углеродсодержащие примеси, спектральный диапазон фотолюминесценции которых может перекрываться [8]. По этой причине разделение наблюдаемого спектра на четыре компоненты с указанным положением максимумов может быть условным, но полезным для анализа природы ФЛ в АОА и ее изменений, вызываемых термообработкой.

Необходимым условием ФЛ оксида алюминия является наличие или появление при воздействии УФ-излучения центров ФЛ. Исследование показало, что

ни аморфный оксид алюминия, ни винная кислота, ни графит при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм не обладают ФЛ в рассматриваемом диапазоне длин волн (рис. 4). Ранее большинство исследователей ФЛ анодного оксида алюминия однозначно связывали с наличием внедренных в мембрану анодного оксида алюминия карбоксилатных ионов, при этом не уточняли природу центров [2, 10]. В новейших исследованиях в качестве центров свечения в анодном оксиде алюминия рассматривают различные дефекты его квазиаморфной структуры, прежде всего кислородные дефекты – дырочные центры (O^-) и одно- и двухзарядные кислородные вакансии (F -центры) [9–11]. В связи с этим ФЛ рассматривают как эффективный метод изучения дефектообразования в АОА. Однако чтобы наблюдать ФЛ указанных дырочных и электронных центров, необходимо воздействовать излучением с меньшей длиной волны ($\lambda_{\text{возб}} = 205\text{--}255$ нм), чем использовано в данной работе. По этой причине наблюдаемый спектр ФЛ мембран АОА при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм может быть вызван встроенными в мембраны лабильными углеродсодержащими продуктами с нерегулярной неравновесной структурой, образующимися при электрохимическом окислении и термическом разложении тартрат-ионов, их присутствие в мембранах до и после термообработки зарегистрировано методом ИК-спектроскопии [8].

**Результаты аппроксимации гауссовыми функциями спектров
фотолюминесценции мембран АОА**

Полоса ФЛ		Площадь пика, усл. ед.	Отн. вклад, %
λ , нм	E , эВ		
Исходная мембрана Al_2O_3 , $\lambda_{\text{max}} = 445\text{--}450$ нм			
404	3,07	7224	21
443	2,80	13978	40
483	2,57	9554	27
516	2,40	4488	12
Мембрана Al_2O_3 , прогретая при 500 °С, $\lambda_{\text{max}} = 445\text{--}450$ нм			
403	3,08	11688	21
443	2,80	21302	38
484	2,56	15309	27
519	2,39	7664	14
Мембрана Al_2O_3 , прогретая при 700 °С, $\lambda_{\text{max}} = 435\text{--}440$ нм			
400	3,10	1985	13
437	2,84	5769	37
474	2,62	4536	29
510	2,43	3500	21

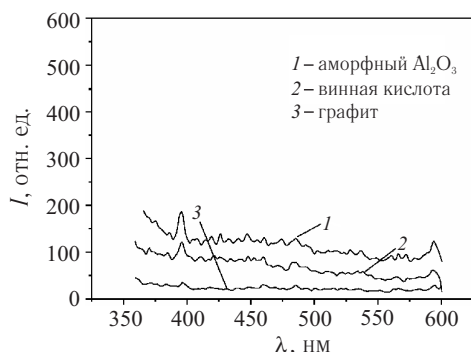


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции аморфного Al_2O_3 , винной кислоты и графита

достигая максимума $(2 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ после прогрева при 400°C , а затем существенно уменьшается. Однако процесс полного удаления углеродсодержащих радикалов не завершается при 700°C .

Сигналы ЭПР с отмеченными выше свойствами относят к различным углям и продуктам карбонизации органических соединений, их наблюдали ранее в продуктах термической деструкции карбоксилатов алюминия и титана и некоторых металлоорганических соединений алюминия [12]. Известно, что конденсированные углеродные полимерные слои с разной степенью упорядочения образуются на поверхности оксида алюминия эффективно в процессе гетерогенного каталитического окисления углеводородов, этот нежелательный для катализа процесс известен как коксообразование и приводит к зауглероживанию активных центров поверхности. Наиболее эффективно этот процесс протекает на оксиде алюминия при $500\text{--}550^\circ\text{C}$ [13]. Углерод не только блокирует поверхность оксида алюминия, но имеет прочную с нею связь. Отмечается, что в оксиде алюминия центры ФЛ являются составной частью активных центров катализа.

Мембраны АОА имеют неизменную серую окраску в исходном состоянии и после прогрева до 600°C , что указывает на присутствие в их составе элементарного углерода. И только после прогрева при 700°C окраска пленок становится черной, при этом методом ИК-спектроскопии фиксируется интенсивное образование карбонатов. Опыты показали, что продуктом термического разложения винной кислоты и ее солей при $300\text{--}500^\circ\text{C}$ является аморфный углерод, который прочно закреплен на поверхности Al_2O_3 , а при нагревании до $600\text{--}700^\circ\text{C}$ происходит частично выгорание углерода и формирование графитоподобных структур, химически не связанных с поверхностью керамики Al_2O_3 . Скорость поликонденсации углерода в зависимости от температуры имеет экстремальный вид с максимумом в области 560°C [12]. Имеет место образование углерода в большом количестве.

Наличие в мембранах углеродсодержащих радикалов подтверждается и методом ЭПР. Спектр ЭПР мембран АОА (до и после прогрева) представляет собой одиночный сигнал симметричной формы с g -фактором $2,0027 \pm 0,0002$ и полушириной ΔB $0,6 \text{ мТл}$ при 300 К $0,9\text{--}1,0 \text{ мТл}$ при 77 К . Линия сигнала ЭПР приближается к гауссовой форме, что свойственно центрам с большими временами жизни. Параметры спектра позволяют отнести его к углеродсодержащим радикалам, стабилизированным в аморфном оксиде алюминия. Интенсивность сигнала ЭПР при нагревании мембран увеличивается,

Данные ИК-спектроскопии показывают, что в процессе электрохимического анодирования алюминия в растворе винной кислоты наряду с адсорбцией на Al_2O_3 происходят структурные изменения тартрат-анионов, вызванные реакциями дегидрирования и окисления, приводящими к образованию различных оптически активных углеродсодержащих продуктов. В ИК-спектрах исходных мембран регистрируются полосы поглощения валентных колебаний (ν_{as} и ν_s) в карбоксилатных COO^- и карбонатных структурах, карбонильных группах $>\text{C}=\text{O}$, а также $\nu(\text{CO})$ в CO и CO_2 [11]. Нагревание мембран усиливает процессы деструкции их органической составляющей, интенсивность указанных полос поглощения возрастает. При пиролизе дикарбоновых кислот весьма характерно образование циклических кетонов. Кроме того, уголь на своих циклических структурах также может содержать группировки $>\text{C}=\text{O}$.

Частота колебаний связи $\nu(\text{CO})$ весьма чувствительна к характеру адсорбции CO на поверхности Al_2O_3 и связывания с катионами Al^{3+} . ИК-спектры мембран указывают на разные формы адсорбции CO на Al^{3+} и кислороде и на образование разнообразных по структуре карбонильных комплексов с Al^{3+} : линейных, мостиковых, дикарбонильных. Такое многообразие структур Al^{3+} с CO обусловлено наличием в мембранах разных по свойствам центров адсорбции – координационно ненасыщенных катионов Al^{3+} . Разным типам связывания CO с оксидом алюминия будут соответствовать разные спектральные проявления ФЛ. В комплексах с переносом заряда молекула CO может быть как донором ($(\text{Al}^{3+}-\text{CO}^{\delta+})$), так и акцептором ($(\text{Al}^{3+}-\text{CO}^{\delta-})$ электронной плотности [14–17].

Образующиеся в оксидах металлов карбонатно-карбоксилатные структуры термически весьма устойчивы. При нагревании они претерпевают различные изменения, но удаляются с большим трудом, что мы и наблюдаем в случае мембран, прогретых до $500\text{ }^\circ\text{C}$. Формы адсорбции CO также зависят от температуры и концентрации. При низких температурах устойчивы кетонные группы ($>\text{C}=\text{O}$) и карбоксилаты (COO^-). Термическая стабильность комплексов ($\text{Al}^{3+}-\text{CO}$) ковалентного, ионного, донорно-акцепторного и хелатного типов неодинакова. Из данных ИК-спектроскопии следует, что после многообразных термостимулируемых превращений при $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ в мембранах, прогретых при $700\text{ }^\circ\text{C}$, сохраняются молекулярно-адсорбированные ($\text{Al}-\text{O}-\text{CO}$) и окклюдируемые в порах молекулы CO , а также комплексы карбонатного типа.

Полученные экспериментальные данные позволяют объяснить ФЛ синтезированных мембран анодного Al_2O_3 в области $400\text{--}443\text{ нм}$ присутствием в них карбоксилатно-карбонильных структур, а в области $474\text{--}519\text{ нм}$ – аморфного углерода. Данные ЭПР и ИК-спектроскопии, отражающие характер превращений углеродсодержащих продуктов в мембранах при нагревании, находятся в соответствии с изменением интенсивности их ФЛ при таком рассмотрении природы центров. Так, наиболее чувствительные к термообработке центры свечения при $400\text{--}403\text{ нм}$ могут быть вызваны менее устойчивыми карбонильными струк-

турами. Свечение при 437–443 нм обусловлено преимущественно термически стабильными карбоксилатно-карбонатными структурами.

В литературе широко обсуждается идентификация дефектов в аморфном углероде и их связь со свечением в УФ и видимом диапазоне [18–23]. Оптические свойства углеродных систем зависят от их организации и межкластерных взаимодействий. Так, ФЛ гидrogenизированного аморфного углерода $a\text{-C} : \text{H}$ связывают с образованием дефектных состояний в виде sp^2 -кластеров. Такие кластеры состоят из коротких олефиновых цепей или ароматических колец и в зависимости от доли и размеров кластеров обладают ФЛ в области 380–545 нм [20–23].

Усиление свечения в области 484 и 519 нм при прогреве до 500 °C объясняется увеличением содержания углерода и доли углеродных кластеров в нем. Уменьшение интенсивности люминесценции после прогрева при 700 °C обусловлено окислением части аморфного углерода до CO_2 и переходом в графитоподобные структуры, не имеющие связи с оксидом алюминия и не обладающие ФЛ свойствами.

Имеющиеся в литературе сведения о ФЛ в области 480–520 нм пористых SiO_2/C и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ материалов [24–25] также свидетельствуют в пользу правильности отнесения свечения мембран при 484 и 519 нм к углеродным кластерам.

Опыты показали, что аморфный углерод в пористой структуре оксида алюминия является термически более устойчивым к окислению, чем объемный углеродный продукт. Более высокую стабильность центров ФЛ, вызывающих свечение при $\lambda_{\text{макс}} = 510$ нм в сравнении с центрами свечения при $\lambda_{\text{макс}} = 474$ нм, можно объяснить изменением их расположения в структуре мембраны в результате протекающих при нагревании процессов структурных перестроек в мембранах АОА. После прогрева при 700 °C наблюдаются формирование наноразмерных областей кристаллической структуры Al_2O_3 и существенные изменения в пористой структуре мембраны. В результате часть центров ФЛ оказывается заключенной внутри закрытых пор Al_2O_3 и устойчивость к окислению таких центров повышается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что пористые мембраны анодного оксида алюминия, полученные в растворе винной кислоты, при возбуждении светом с длиной волны 330 нм обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра. Обработка спектров как исходных, так и прогретых мембран с использованием аппроксимации кривыми Гаусса дает четыре полосы. Центры свечения при 400–403 нм можно отнести к карбонильным структурам. Свечение при 437–443 нм обусловлено преимущественно карбоксилатно-карбонатными структурами. Более низкоэнергетические полосы свечения при 474–483 и 510–519 нм вызваны присутствием в структуре анодного оксида аморфного углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shimura M. // J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. and Tech. 1978. Vol. 125. № 2. P. 190–193.
2. Shimura M., Tajima S. // Chem. Lett. 1974. P. 1435–1438.
3. Tajima S. // Electrochim. Acta. 1977. Vol. 22. P. 995–1011.
4. Yamamoto Y., Baba N. // Thin Solid Films. 1983. Vol. 101. P. 329–338.
5. Позняк А. А. Модифицированный анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе. Минск : Изд. центр БГУ, 2007. 251 с.
6. Mardilovich P. P., Govyadinov A. N., Mukhurov N. I. [et al.] // J. Membrane Sci. 1995. Vol. 98. P. 131–142.
7. Голимбиевский Н. Н., Михо В. В. // Изв. вузов. Физика. 1968. Т. 11. № 11. С. 135–136.
8. Чернякова К. В., Врублевский И. А., Ивановская М. И., Котиков Д. А. // Журн. прикл. спекр. 2012. Т. 79. № 1. С. 83–89.
9. Huang G. S., Wu X. L., Siu G. G., Chu P. K. // Solid State Comm. 2006. Vol. 137. P. 621–624.
10. Vrublevsky I., Chernyakova K., Ispas A. [et al.] // J. Lumin. 2011. Vol. 131. P. 938–942.
11. Комаров Ф. Ф., Мудрый А. В., Власункова Л. А. [и др.] // Оптика и спектр. 2008. Т. 104. № 2. С. 272–275.
12. Тихомирова Н. Н., Лукин Б. В., Разумова Л. Л., Воеводин В. В. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 122. № 2. С. 264.
13. Химические вещества из угля / под общ. ред. Ю. Фальбе. М. : Химия, 1980. 284 с.
14. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбции молекул. М. : Мир, 1969. 315 с.
15. Якерсон В. И., Лафер Л. И., Рубинштейн А. М. // Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. Проблемы кинетики и катализа. 1975. Т. 16. С. 49–67.
16. Шевченко Л. Л. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 4. С. 457–469.
17. Крылов О. В., Киселев В. Ф. // Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М. : Химия, 1981. 154 с.
18. Robertson J. // Phys. Rev. B 1996. Vol. 53. № 24. P. 16302–16305.
19. Васин А. В., Матвеева Л. А., Куцай А. М. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 24. С. 83–87.
20. Васин А. В., Кушниренко В. И., Лысенко В. С. [и др.] // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 12. С. 45–54.
21. Васин А. В., Охотин П. Н., Веровский И. Н. [и др.] // Физика и техника полупров. 2011. Т. 45. Вып. 3. С. 360–364.
22. Koós M., Füle M., Veres M. [et al.] // Diamond Relat. Mater. 2002. Vol. 11. P. 1115–1118.
23. Бланк В. Д., Денисов В. Н., Захидов А. [и др.] // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. Т. L. С. 96–100.
24. Lin C., Yu M., Cheng Z. [et al.] // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. P. 49–55.
25. Hayakawa T., Hiramitsu A., Nogami M. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. № 18. P. 2975–2977.

Поступила в редакцию 02.04.2012.

УДК 543.422 + 621.357

Чернякова К. В., Врублевский И. А., Ивановская М. И. Фотолюминесценция пористого оксида алюминия, полученного в растворе винной кислоты // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 177.

Изучена фотолюминесценция в видимой области спектра мембран анодного оксида алюминия, полученных в растворе винной кислоты. Показано влияние температуры прогрева на интенсивность и спектральный состав фотолюминесценции пористого анодного оксида. Свечение вызвано присутствием в его структуре углеродсодержащих продуктов электрохимического и термического превращения тартрат-анионов.

Библиогр. 25 назв., ил. 4, табл. 1.

Chernyakova K. V., Vrublevsky I. A., Ivanovskaya M. I. Photoluminescence of porous alumina films obtained in tartaric acid electrolyte // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 177.

The photoluminescence of alumina films obtained in tartaric acid electrolyte was studied. The effect of porous alumina heat-treatment on the intensity and spectral characteristics of photoluminescence was established. It has been found that carbon-related products of electrochemical and thermal oxidation of tartrate ions were responsible for the luminescence of the anodic alumina.