

PACS numbers: 61.46.Hk, 78.30.Ly, 78.55.Qr, 78.67.-n, 81.10.Fq, 81.40.Tv, 82.33.Pt

Влияние термообработки в воздушной среде на оптические свойства застывших плавов EuSe и EuIn_2Se_4 в NaCl-KCl

Л. Ф. Кошкина

*Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86,
65080 Одеса, Україна*

Изучены оптические свойства застывших плавов EuSe и EuIn_2Se_4 в системе NaCl-KCl эквимолярного состава. Сформированные в застывших плавах наноструктуры проявляют интенсивную люминесценцию в голубой области спектра (400–450 нм) благодаря $5d-4f$ -переходам в ионах Eu(II) . Слабо выраженная люминесценция, обусловленная электронными $4f-4f$ -переходами в ионах Eu(III) , указывает на процессы окисления при термообработке в воздушной среде. Наличие продуктов окисления оказывает влияние на оптические свойства, в частности, спектры диффузного отражения и ИК-спектры пропускания застывших плавов EuSe и EuIn_2Se_4 в NaCl-KCl .

Досліджено оптичні властивості застиглих розтопів EuSe і EuIn_2Se_4 у системі NaCl-KCl еквімолярного складу. Сформовані в застиглих розтопах наноструктури проявляють інтенсивну люмінесценцію в блакитній області спектру (400–450 нм) завдяки $5d-4f$ -переходам в йонах Eu(II) . Слабо виражена люмінесценція, зумовлена електронними $4f-4f$ -переходами в йонах Eu(III) , вказує на процеси окиснення при термообробленні в повітряному середовищі.

The optical properties of frozen melts of the EuSe-NaCl-KCl and $\text{EuIn}_2\text{Se}_4\text{-NaCl-KCl}$ systems are observed. Nanostructures in frozen melts exhibit intense luminescence in the blue area of spectrum (400–450 nm) due to the $5d-4f$ -transitions in Eu(II) ions. Weakly expressed luminescence caused by electronic $4f-4f$ -transitions in ions Eu(III) indicates on the oxidation processes during heat treatment in air. The presence of oxidation products has an impact on the optical properties, in particular, diffuse reflectance spectra and infrared transmission spectra of frozen melts of EuSe and EuIn_2Se_4 in NaCl-KCl .

Ключевые слова: наноструктуры, селенид европия, оптические свойства, люминесценция, обменная реакция, реакция комплексообразования

ния.

Ключові слова: наноструктури, селенід європію, оптичні властивості, люмінесценція, обмінна реакція, реакція комплексоутворення.

Key words: nanostructures, europium selenide, optical properties, luminescence, exchange reaction, complexation reaction.

(Получено 29 ноября 2016 г.; после доработки — 14 декабря 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее авторами [1–3] синтезированы и изучены оптические характеристики наноструктур EuX (X — S, Se) в солевых системах, полученных выдержкой в среде инертного газа (гелия), а также застывших плавов EuS , EuSe и EuIn_2S_4 в системе NaCl-KCl эквимолярного состава, полученных выдержкой в среде атмосферного воздуха.

Целью данной работы является сопоставление оптических свойств наноструктур, полученных при обработке и кристаллизации в среде атмосферного воздуха растворов-расплавов селенидов европия(II) в NaCl-KCl эквимолярного состава.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

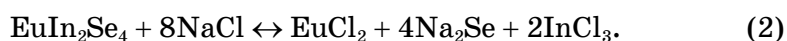
Термообработка EuSe и EuIn_2Se_4 производится в расплаве бинарной системы с общим анионом NaCl-KCl эквимолярного состава, в которой при повышении температуры растворимое вещество переходит в расплав. Равновесное состояние расплавленной системы нарушается при охлаждении, что способствует зарождению кристаллов [4], увеличению размеров которых препятствует дальнейшее охлаждение с последующей кристаллизацией солевой матрицы. В результате образуются наночастицы либо частицы субмикронных размеров растворенного вещества.

Системы EuSe-NaCl-KCl и $\text{EuIn}_2\text{Se}_4\text{-NaCl-KCl}$ получены путём выдержки в течение 2 часов в вертикальной печи EuSe и EuIn_2Se_4 , соответственно, в контакте с соевым расплавом NaCl-KCl (массовое соотношение компонентов сульфид европия(II): солевой плав составляло 0,05:1) при заданной температуре (700°C) в кварцевой пробирке с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. После полного охлаждения пробирки разбивали, плавы и продукты взаимодействия разделяли на верхнюю, донную и среднюю части, которые отбирались визуально. Из них, как наиболее информативные, для дальнейшего исследования использовались средние части: нижняя часть представляла собой

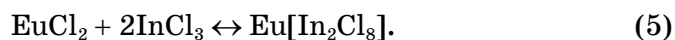
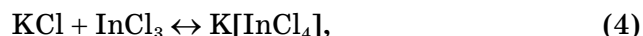
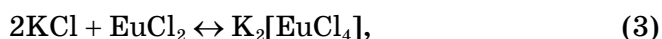
нерастворённый халькогенид, а верхняя часть, при охлаждении и кристаллизации расплава, была обеднена им в результате осаждения частиц.

Спектроскопические исследования всех частей плавов проводили методами люминесцентной спектроскопии (дифракционный спектрометр СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ-79 в спектральном диапазоне 400–600 нм), электронной спектроскопии диффузного отражения (спектрофотометре ‘Lambda 9’ (Perkin Elmer) в УФ-(200–400 нм) диапазоне спектра) и ИК-спектроскопии (Фурье-спектрофотометр Frontier Perkin-Elmer в диапазоне волновых чисел 4000–200 см⁻¹).

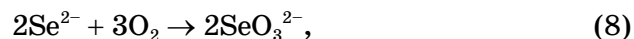
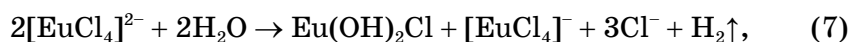
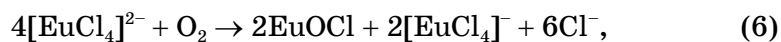
Уже на этапе растворения исходных веществ в солевом расплаве наблюдаются существенные отличия между EuSe и EuIn₂Se₄. Как для первого, так и для второго растворимость обусловлена реакцией двойного ионного обмена с одним из компонентов (NaCl) [1], но в случае EuIn₂Se₄ процесс растворения можно представить уравнением более сложной обменной реакции [5]:



И, как следствие, другой вид будет иметь реакция комплексообразования:



Таким образом, состав продуктов взаимодействия бинарного и сложного селенидов с расплавом NaCl–KCl существенно различается. Также, при термообработке расплавов систем с EuSe и с EuIn₂Se₄ на воздухе проявляется действие двух факторов — кислорода и паров воды, которые могут взаимодействовать как с Eu(II), так и с халькогенид-анионами:



а также с продуктами обменных реакций [2]:



3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении спектров люминесценции, снятых для верхних, средних и нижних частей образцов (рис. 1, 2) видно, что оба образца проявляют люминесценцию в голубой области спектра, соответствующую электронным $4f-5d$ -переходам в ионах $\text{Eu}(\text{II})$.

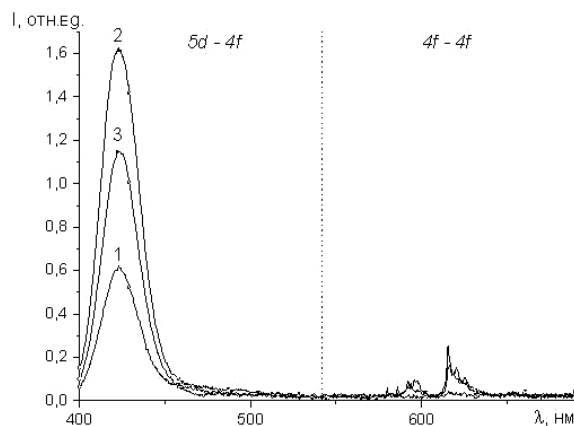


Рис. 1. Спектры люминесценции (щели 0,05–0,1) застывших плавов системы EuSe-NaCl-KCl : 1 — верхняя часть; 2 — средняя часть; 3 — нижняя часть.¹

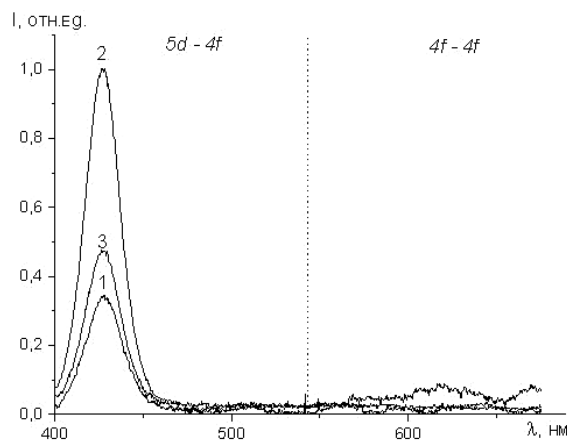


Рис. 2. Спектры люминесценции (щели 0,02–0,02) застывших плавов системы $\text{EuIn}_2\text{Se}_4\text{-NaCl-KCl}$: 1 — верхняя часть; 2 — средняя часть; 3 — нижняя часть.²

При этом, как и ожидалось, наибольшей интенсивностью излучения обладают средние части исследуемых образцов. В средней части образца EuSe в NaCl-KCl , в отличие от EuIn_2Se_4 , полоса поглощения Eu(III) по интенсивности сопоставима с верхней. Её наличие можно объяснить процессами окисления на границе раздела воздух-расплав, которые постепенно продвигаются «вглубь» образца по мере взаимодействия EuSe с хлоридным расплавом, препятствуя образованию своеобразной «защитной кор-

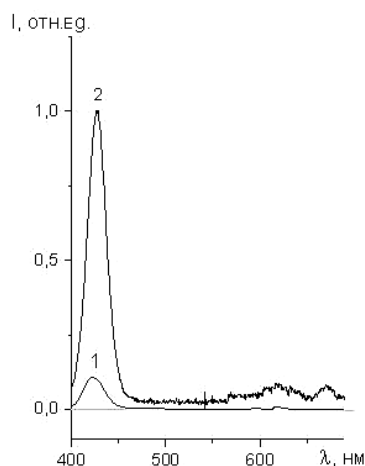


Рис. 3. Спектры люминесценции средних частей застывших плавов систем: 1 — EuSe-NaCl-KCl ; 2 — $\text{EuIn}_2\text{Se}_4\text{-NaCl-KCl}$.³

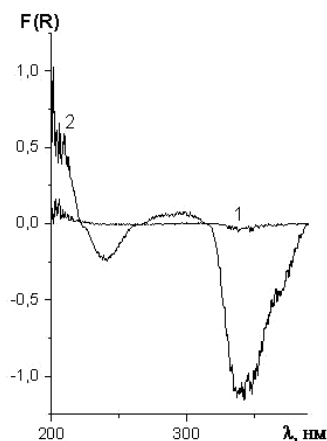


Рис. 4. Электронные спектры диффузного отражения средних частей застывших плавов систем: 1 — EuSe-NaCl-KCl , 2 — $\text{EuIn}_2\text{Se}_4\text{-NaCl-KCl}$.⁴

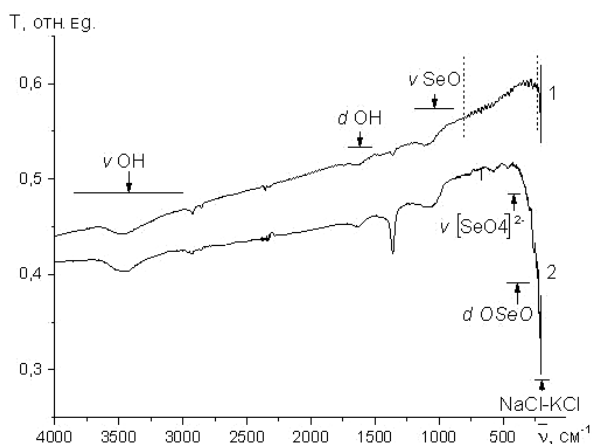


Рис. 5. ИК-спектры средних частей застывших плавов систем: 1 — EuSe-NaCl-KCl ; 2 — $\text{EuIn}_2\text{Se}_4\text{-NaCl-KCl}$.⁵

ки», наподобие EuSO_4 .

Приведённые к общему виду спектры люминесценции средних частей образцов EuSe и EuIn_2Se_4 в системе NaCl-KCl эквимольного состава в целом согласуются с электронными спектрами диффузного отражения: интенсивность люминесценции согласуется «глубиной» спектров диффузного отражения в отрицательной области (рис. 3, 4).

В целом, интенсивность люминесценции солевых систем с EuIn_2Se_4 значительно выше таковой для систем с EuSe . Этому, видимо, способствует повышение растворимости EuIn_2Se_4 по сравнению с EuSe благодаря стабилизации состояния Eu(II) в сложном селениде, а также изменению механизма растворимости.

ИК-спектры средних частей исследуемых образцов повторяют друг друга, различие заключается лишь в интенсивности полос (рис. 5).

Хорошо проявляются оксидные фазы ($600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$): валентные колебания SeO ($700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) и деформационные колебания SeO_2 ($200\text{--}450\text{ см}^{-1}$). Характерное колебание кривой ($220\text{--}750\text{ см}^{-1}$) может свидетельствовать о наличии наноструктур в средней части образца EuSe-NaCl-KCl .

4. ВЫВОДЫ

Изучены оптические свойства застывших плавов EuSe и EuIn_2Se_4 в системе NaCl-KCl эквимольного состава. Сформированные в застывших плавах наноструктуры проявляют интенсивную лю-

минесценцию в голубой области спектра (400–450 нм) благодаря $5d-4f$ -переходам в ионах Eu(II) . Наблюдается резкое увеличение интенсивности люминесценции при замене простого аниона (Se^{2-}) на сложный ($\text{In}_2\text{Se}_4^{2-}$) при термообработке вышеуказанных систем в среде атмосферного воздуха.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Зинченко, С. А. Павлинчук, С. Б. Мешкова, З. М. Топилова, *Расплавы*, **6**: 35 (2013).
2. А. В. Нечипоренко, В. Ф. Зинченко, Л. Ф. Дышлева, Е. В. Тимухин, С. Б. Мешкова, И. В. Стоянова, *Вісник ОНУ. Хімія*, **20**, вип. 2 (54): 16 (2015).
3. Л. Ф. Дышлева, В. Ф. Зинченко, А. В. Нечипоренко, Е. В. Тимухин, П. Г. Дога, И. В. Стоянова, *Укр. хим. журнал*, **82**, № 3: 4 (2016).
4. Олександр Смакула, *Монокристали: вирощування, виготовлення та застосування* (Київ: Рада: 2000).
5. В. Ф. Зинченко, С. А. Павлинчук, С. Б. Мешкова, В. Е. Чигринов, *Укр. хим. журн.* **78**, № 11: 26 (2012).
6. K. Nakamoto, *Handbook of Vibrational Spectroscopy/Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley&Sons Ltd: 2006).

REFERENCES

1. V. F. Zinchenko, S. A. Pavlinchuk, S. B. Mieshkova, and Z. M. Topilova, *Rasplavy* [Melts], **6**: 35 (2013) (in Russian).
2. A. V. Nechiporenko, V. F. Zinchenko, L. F. Dyshleva, Ye. V. Timukhin, S. B. Mieshkova, and I. V. Stoyanova, *Visnyk ONU. Khimiya*, **20**, No. 2: 16 (in Russian).
3. L. F. Dyshleva, V. F. Zinchenko, A. V. Nechiporenko, Ye. V. Timukhin, P. G. Doga, and I. V. Stoyanova, *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, **82**, No. 3: 4 (2016) (in Russian).
4. Oleksander Smakula, *Monokrystaly: Vyroshchuvannya, Vygotovlennya ta Zastosovannya* [Monocrystals: Growing, Fabrication, and Use] (Kyiv: Rada: 2000) (in Ukrainian).
5. V. F. Zinchenko, S. A. Pavlinchuk, S. B. Mieshkova, and V. E. Chyhrynov *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, **78**, No. 11: 26 (2012) (in Russian).
6. K. Nakamoto, *Handbook of Vibrational Spectroscopy/Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley&Sons Ltd: 2006).

A. V. Bogatsky Physicochemical Institute, N.A.S. of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str.,
65080 Odesa, Ukraine

¹ Fig. 1. The luminescence spectra (gap of 0.05–0.1) of solidified melts of a EuSe-NaCl-KCl system: 1—top; 2—middle part; 3—bottom part.

² Fig. 2. The luminescence spectra (gap of 0.02–0.02) of solidified melts of a EuSe-NaCl-KCl

system: 1—top; 2—middle part; 3—bottom part.

³ Fig. 3. The middle parts of luminescence spectra of solidified melts of systems: 1—EuSe—NaCl—KCl; 2—EuIn₂Se₄—NaCl—KCl.

⁴ Fig. 4. The middle parts of electronic spectra of the diffuse reflection of solidified melts of systems: 1—EuSe—NaCl—KCl; 2—EuIn₂Se₄—NaCl—KCl.

⁵ Fig. 5. The middle parts of IR spectra of solidified melts of systems: 1—EuSe—NaCl—KCl; 2—EuIn₂Se₄—NaCl—KCl.