

УДК544.6/621.039.542.4

**В. Ф. Зінченко, О. Г. Єршомін, Л. Ф. Кошкіна, Г. В. Нечипоренко,
І. В. Стоянова, П. Г. Дога**Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога, м.Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net**ВИВЧЕННЯ ДЕГРАДАЦІЇ НАНОСТРУКТУР У СОЛЬОВОМУ
ПЛАВІ EuF_2 – NaCl – KCl СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ
МЕТОДАМИ**

Методами люмінесцентної спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ спектроскопії пропускання досліджено процес зміни наноструктур синтезованого фториду Європію(II) у сольовому плаві NaCl – KCl з часом. Встановлено значне падіння інтенсивності $5d-4f$ фотолюмінесценції. Водночас спостерігаються характерні зміни з часом у спектрі дифузного відбиття в УФ діапазоні з переходом від негативних значень функції Кубелки-Мунка до позитивних. Спостерігається значне зменшення прозорості плаву та послаблення осциляції на ІЧ спектрах пропускання. Висловлено припущення щодо механізму деградації наноструктур у плаві.

Ключові слова: сольовий плав, фторид Європію(II), люмінесценція, смуги поглинання, деградація наноструктур.

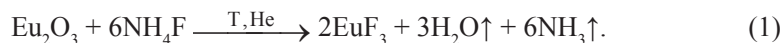
ВСТУП

Застиглі сольові плави, що містять йони лантанідів у ступенях окиснення (III) і (II), зокрема, Eu^{3+} , Eu^{2+} становлять інтерес як з теоретичної точки зору як зручні модельні системи, так і для можливих практичних застосувань завдяки їхній досить інтенсивній люмінесценції. Слід зазначити, що дослідження спектральних характеристик йонів лантанідів безпосередньо в розплавленій сольовій суміші є досить непростим завданням, удалим прикладом рішення якого є робота [1]. Значно більше число робіт присвячено спектроскопічному дослідженню (насамперед, люмінесценції) сольових плавів. Автори [2] показали можливість використання плаву KCl , допованого йонами Eu^{2+} , у якості УФ-С радіаційного дозиметра. Смугу люмінесценції при 420 нм віднесено до $4f^7-4f^65d$ електронних переходів у йонах Eu^{2+} . На жаль, докладної методики одержання Eu^{2+} -вмісного плаву (точніше, монокристала) KCl вони не наводять. Цікаві результати, що стосуються впливу катіонного заміщення в системах на основі CaCl_2 , SrCl_2 і BaCl_2 , допованих йонами Eu^{2+} , на положення смуг й інтенсивність люмінесценції, представлені в [3]. Деякі сумніви виникають щодо адекватності методики приготування зразків на основі наведеного авторами її опису. Вивченню монокристалів KCl , спільно допованих йонами Eu^{2+} і Eu^{3+} , методом люмінесценції присвячено роботу [4]. Авторами вперше встановлений факт накладення спектральних ліній поглинання йонів Eu^{3+} на смугу люмінесценції Eu^{2+} у матриці KCl . Викликає сумнів щодо доцільності вирощування монокристалів у вакуумі через можливість випаровування хлоридів Eu і часткового відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} . Цікаве дослідження зміни концентрації наноструктур Сузуки Eu^{2+} у монокристалах KBr методами фотоакустики й фотолюмінесценції проведено авторами [5].

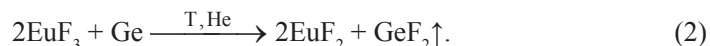
Сольові розтопи знаходять все ширше застосування як середовища для проведення синтезу, вирощування монокристалів та інших функціональних матеріалів [6-8]. Останнім часом деякі сольові системи, зокрема NaCl-KCl обрано для синтезу різноманітних наноструктур за участю розчинених в них сполук Eu(II), таких, як EuF_2 , EuS , EuSe тощо [9-11]. Вони виявляють характерну люмінесценцію у синьо-блакитній області, яка своєю появою зобов'язана $5d-4f$ електронним переходом у йонах Eu^{2+} . Натомість практично не проявляється $4f-4f$ люмінесценція йонів Eu^{3+} у червоно-помаранчевій області, по-перше, через значно меншу розчинність EuF_3 , EuOF та інших сполук Eu(III), а по-друге – через меншу ймовірність зазначених вище електронних переходів. Оскільки перелічені вище сполуки Європію(II) нездатні до люмінесценції у вихідному стані [12], висунуто припущення про формування наноструктур типу ядро-оболонка, причому, саме остання вважається відповідальною за люмінесценцію. Нами [13] раніше було встановлено, що утворені у сольовому плаві наноструктури є достатньо стійкими навіть при їх тривалому зберіганні без спеціального захисту від повітря (у поліетиленових мішечках) за умови, що плав не було подрібнено заздалегідь. У даній роботі поставлено задачу встановити характер впливу довкілля на деградацію наноструктур EuF_2 у сольовому плаві, попередньо дрібно розтертого до вигляду пудри, з плином часу.

ВИХІДНІ РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИ СИНТЕЗУ Й ДОСЛІДЖЕННЯ

Як розчинник застосовано сольову систему еквімолярного складу NaCl-KCl, яку готували стопленням у реакторі з кварцового скла компонентів: NaCl кваліфікації *x.c.* та KCl тієї ж кваліфікації. Температура топлення у системі становила за даними термографії $\sim 670^\circ\text{C}$, що є близьким до значень, зазначених у [9, 10]. Розчинну речовину, EuF_2 готували у дві стадії. На першій синтезували EuF_3 шляхом високотемпературного фторування Eu_2O_3 марки 571 «Ево-Ж» з вмістом основного компонента 99.99 %. у графітовому тиглі за допомогою NH_4F за схемою:



На другій стадії одержаний фторид Європію(III) відновлювали за допомогою елементного германію:



Для цього тонко помелені у агатовій ступці порошки компонентів змішували, пресували у таблетки й прожарювали у середовищі гелію у ступінчастому режимі: спочатку протягом $1^{\text{г}}$ год. при 800°C ; а потім – при 900°C . Потім напівпродукт подрібнювали й знову пресували, а таблетку повторно прожарювали при 900°C протягом тривалого часу. – аж до повного припинення виділення газоватих речовин (легкий GeF_2 утворює на холодних стінках реактору білий наліт, який з часом змінює своє забарвлення на жовте, потім – темно-коричневе аж до майже чорного). Зважування таблетки впродовж синтезу показало сумарне зменшення маси шихти на 15.2 %, у той час як теоретично розраховане за рівнянням (2) має становити 22.5 %, тобто є суттєво меншим. Можливо, це пов'язано з частковим перебігом інших реакцій у системі, наприклад:



При цьому у системі має залишитися елементний Германій, що не прореагував остаточно. Дійсно, таблетка продукту мала сірувато-жовтий колір, що свідчить про домішку Германію, а також певний вміст Eu(III), укоріненого у матрицю EuF₂. Проте й та, й друга домішки не мали суттєво впливати на поведінку матеріалу у сольовому плаві через нерозчинність першої й слабку розчинність другої.

Спектри люмінесценції записували на автоматизованому спектрометрі СДЛ-1 в діапазоні довжин хвиль 400-650 нм. Джерелом збудження люмінесценції слугувала ртутна лампа ДРШ-250, в якій за допомогою світлофільтра УФС-2 виділяли вузьку смугу ($\lambda_{\text{св.}}=365$ нм) в УФ діапазоні спектра. В якості приймача вторинного випромінювання (люмінесценції) використано фотопомножувач ФЭУ-79, сигнал з якого надходив на самописець та паралельно, через інтерфейс – на комп'ютер. Таким чином, спектри одержували як у паперовому, так і електронному варіантах.

Додаткову інформацію мала надати електронна спектроскопія дифузного відбиття (ДВ). Виміри проводили в УФ, видимому й ближньому ІЧ діапазонах спектру – від 200 до 2500 нм на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin Elmer, США). Спектральні криві записували в координатах $F(R)=f(\lambda)$, де $F(R)$ – функція Кубелки-Мунка, що описується рівнянням:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (4)$$

де R – відносне відбиття зразка, k – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання, зі спеціальною приставкою у кюветах з товщиною шару досліджуваного порошкоподібного матеріалу товщиною 3 мм відносно зразка порівняння (MgO). Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів ДВ.

На рис. 1, а представлено спектр дифузного відбиття продукту синтезу. Шкода, але через певне перекриття смуг поглинання EuF₂ та Германію в УФ діапазоні їх важко розрізнити. Принаймні, це є свідченням на користь наявності залишкового Германію у зразку. Проте різкий спад інтенсивності смуги при переході до видимого й, далі, ближнього ІЧ діапазону спектру та відсутність на останньому s – подібної смуги у вигляді «хвилі», характерної для Германію, примушує сумніватися у великій кількості останнього. Натомість наявність характерних й достатньо виразних для Eu(III) смуг поглинання у діапазоні 1850-2350 нм дозволяє позитивно стверджувати про наявність залишкового EuF₃ або принаймні фази EuF_{2+x}, де $x < 1$.

Записували ІЧ спектри пропускання зразків вихідних компонентів, шихти й продуктів після прожарювання, запресованих у матрицю попередньо зневодненого нагріванням при 180°C CsI кваліфікації *ос.ч.* (виробництво Інституту монокристалів НАН України, м. Харків) у масовому співвідношенні зразок : матриця, рівному 1:20. Запис спектрів проводили на спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням Frontier (Perkin-Elmer, США) у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) 4000-200 см⁻¹.

ІЧ спектри зразків системи (рис. 1, б) відображають процес взаємодії в системі EuF₃ – Ge від шихти (крива 1) до практично готового продукту (крива 3). У ІЧ спектрі шихти в області 200-500 см⁻¹ чітко видно смугу поглинання EuF₃; гарне роз-

ділення смуги свідчить про досить низьку симетрію кристалів сполуки (ромбічна сингонія). У той же час проявляється ще одна смуга, положення мінімуму якої ($\sim 877 \text{ см}^{-1}$) свідчить про наявність домішки GeO_2 у шихті; вочевидь, вона утворюється на поверхні часток Ge у процесі подрібнювання.

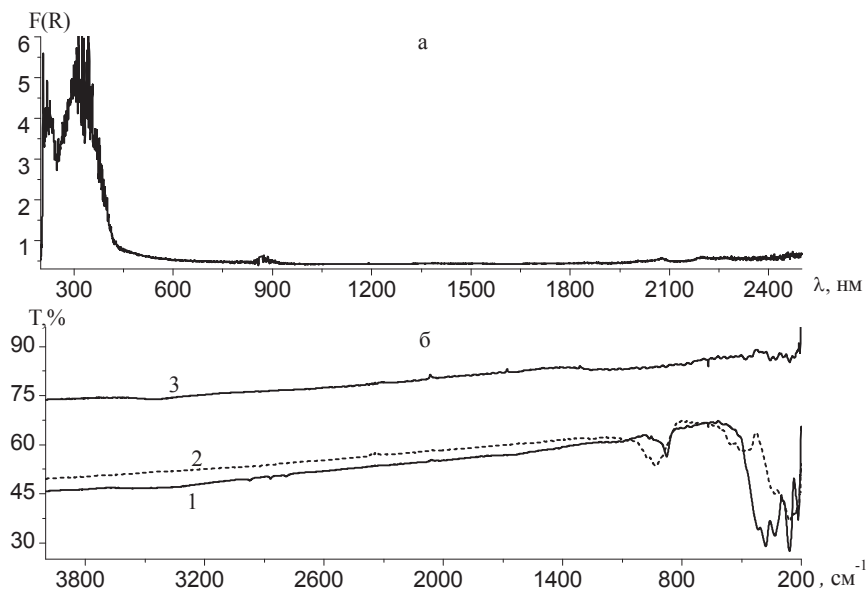
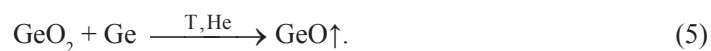


Рис. 1. Спектр дифузного відбиття продукту синтезу, EuF_2 (а); ІЧ спектри пропускання системи $\text{EuF}_3 - \text{Ge}$ (б): 1 – механічна суміш, 2 – продукт прожарювання при 900°C , 3 – продукт ступінчастого прожарювання при 800 та 900°C

У процесі термообробки зазначені смуги трансформуються (рис.1, б, крива 2): місце смуги EuF_3 займають дві смуги різної інтенсивності – менш інтенсивна в діапазоні $400\text{-}600 \text{ см}^{-1}$ і більш інтенсивна – при $250\text{-}350 \text{ см}^{-1}$. Остання, мабуть, відповідає нестехіометричному фториду EuF_{2+x} (кубічна сингонія), а перша – або оксофториду EuOF , або складному фториду Eu_2EuF_7 тетрагональної сингонії. Смуга в області $800\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ з мінімумом при $\sim 933 \text{ см}^{-1}$, можливо, відповідає фторогерманату Eu(II) можливого складу EuGeF_6 . Швидше за все, оксидні фази Германію летять при термообробці в результаті реакції:



І, нарешті, крива 3, швидше за все, відображає кінцевий продукт реакції, EuF_2 , однак, у дуже тонко дисперсному стані. На користь останнього говорять 3 факти: а) смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням зв'язків Eu-F , є маловиразними; б) рівень пропускання досить високий – $75\text{-}85\%$; в) проявляється характерна осциляція в діапазоні $200\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$.

Розчин фториду Європію у сольовому розтопі готували шляхом витримки його суміші з системою NaCl-KCl у масовому співвідношенні $1 : 10$ протягом 2^x год.

Після приготування й охолодження пробірки з кварцового скла розбивали й відокремлювали нижню частину із залишком зразка, що не розчинився, від середньої й верхньої частин. Саме останні й використовували в експерименті. Зразок плаву мав білий із сіруватим відтінком колір.

Перед початком проведення спектроскопічних досліджень зразок розтирали до тонкого порошку й зберігали у поліетиленовому мішечку із застіжкою, без спеціальних заходів зберігання.

Виміри спектрів люмінесценції та дифузного відбиття намагалися проводити з певною періодичністю (1 тиждень між вимірами). ІЧ спектри пропускання вимірювали двічі: одразу після приготування зразка, а потім – після його тривалого зберігання.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як випливає з даних, представлених на рис. 2, максимум люмінесценції припадає на 430 нм, тобто синьо-блакитну область, як це зазвичай спостерігається у сольових системах, у яких наявні йони K^+ , а також, зрозуміло, йони Eu^{2+} .

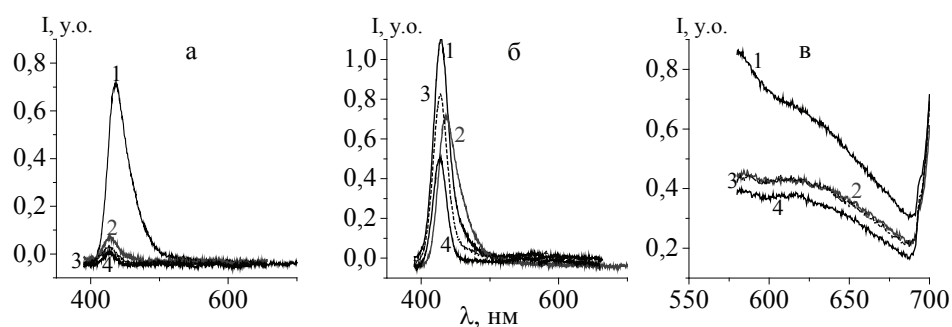


Рис. 2. Спектри люмінесценції плавів системи $EuF_2 - (NaCl-KCl)$: 1 – початковий зразок, 2-4 – зразок за 16, 24 та 31 днів, відповідно; шілини: а – 0,02-0,02, б – 0,05-0,05, в – 0,1-0,2

Фахівці трактують прояв люмінесценції у згаданій області як процес збудження й наступного висвічування при електронних переходах $5d \rightarrow 4f$. Шкода, що відсутня з об'єктивних причин друга за періодичністю з вимірів точка з вимірів люмінесценції.

Проте чітко видно, що інтенсивність люмінесценції зразка помітно знижується з часом: у більш ніж у 6 разів за 16 діб та у 1,5-2 рази за кожний наступний тиждень.

Водночас проводили й виміри спектрів дифузного відбиття зразків. Звертає на себе увагу спектр дифузного відбиття в УФ діапазоні для початкової точки (рис.3). На ньому чітко відслідковується наявність обернених піків – «проваль» у область негативних значень $F(R)$ у діапазоні від 210 до 390 нм з поступовим підйомом у позитивні значення у видимому й ближньому ІЧ діапазонах спектру. Це є, очевидно, відображенням накладання явищ поглинання й люмінесценції, що відбуваються саме в УФ діапазоні та поблизу нього.

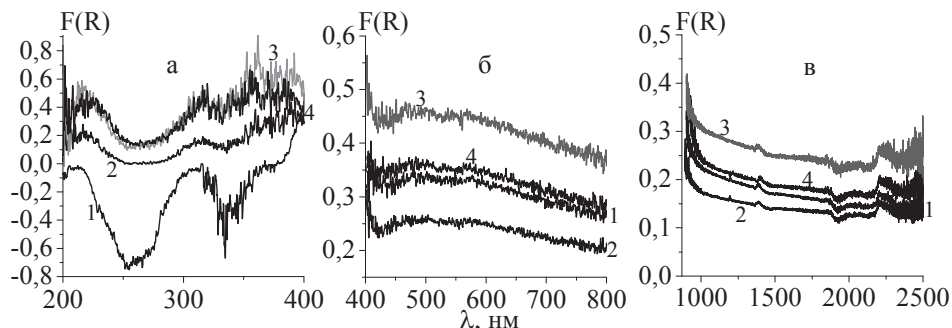


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття плавів системи $\text{EuF}_2\text{-(NaCl-KCl)}$ в УФ (а), видимому (б) та ближньому ІЧ (в) діапазонах спектру: 1 – початковий зразок, 2-4 – зразок за 8, 15 та 23 днів, відповідно.

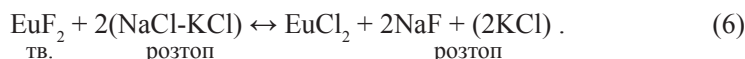
Натомість у ближньому ІЧ діапазоні (1800-2300 нм) спостерігаються помітні піки поглинання завдяки $4f-4f$ переходам у йонах Eu^{3+} , які, мабуть, наявні у застиглому стопі. Можлива й інша причина їхньої появи, зокрема, це можуть бути гідратні смуги сорбованої води, наявної у самому зразку або поглиненої при його розтиранні. Вже на черговому вимірі (за 8 діб) на спектрі дифузного відбиття «провали» зникають, поступаючись місцем трьом пікам поглинання при 250, 330 й 410 нм. Перші два з них відповідають $5d-4f$ електронним переходам у йоні Eu^{2+} , що входить до складу EuF_2 , а третій, скоріш за усе – якийсь невідомий оксидній фази.

У подальшому (тобто при наступних вимірах) інтенсивність згаданих смуг в УФ й на початку видимого діапазону, в цілому, зростають, з певним перерозподілом інтенсивності піків. При цьому інтенсивність смуг поглинання у ближньому ІЧ діапазоні майже не змінюється з часом витримки зразка. Зазначені явища засвідчують деградацію наноструктур, що утворюють при кристалізації розтопу, з плином часу.

Факт деградації наноструктур у плаві $\text{EuF}_2\text{-(NaCl-KCl)}$ при тривалому зберіганні на повітрі підтверджується даними ІЧ спектроскопії. Дійсно, спектри пропускання свіжоприготовленого плаву й плаву, витриманого в часі, помітно різняться (рис. 4).

Так, на спектрі першого з них проявляються чіткі ознаки наявності наноструктур, описані вище для EuF_2 , а саме, високий рівень пропускання, слабка виразність піків поглинання, помітний батохромний зсув максимуму пропускання, чітко виражена осциляція в діапазоні 300-1000 cm^{-1} . «Зістарений» зразок плаву має значно меншу виразність наноструктурування, хоча осциляції ще зберігаються.

На самому початку слід розглянути, бодай схематично, механізм утворення самих наноструктур у застиглому сольовому розтопі. Оскільки розтоп еквімолярного складу кристалізується одночасно по усіх його частинах, відбувається пересичення складових розчиненої у ньому речовини (формально – EuF_2). Як показано нами раніше [11], розчинення сполуки, що не містить йона, спільного із сольовою системою, відбувається за реакцією обмінного типу:



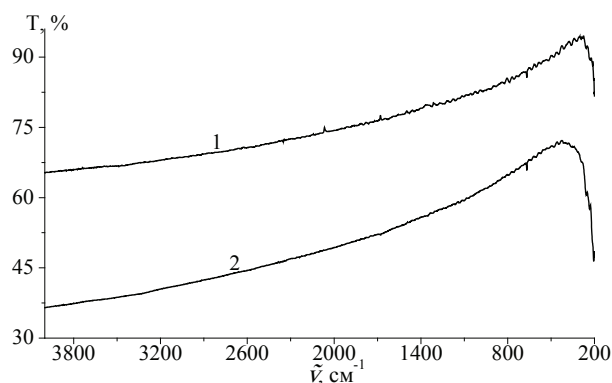


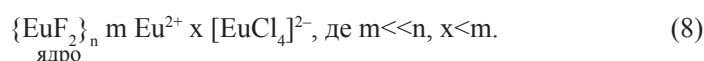
Рис. 4. ІЧ спектри пропускання плавів системи $\text{EuF}_2 - (\text{NaCl-KCl})$:
1 – початковий зразок, 2 – зразок за 120 днів.

У подальшому відбувається комплексоутворення за наступною схемою [9]:



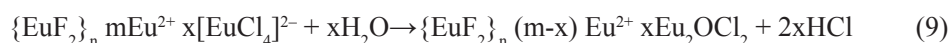
що призводить до зсуву рівноваги (7) у правий бік, а отже, зростання розчинності. Водночас, очевидно, відбувається порушення балансу між складовими розчинної речовини, тобто Eu й F.

При зворотному процесі кристалізації утворюються ультрамікродисперсні частинки EuF_2 , які є схильними до перекристалізації та злипання між собою. Стабілізуючу роль у цьому випадку, беззаперечно, відіграють сольватні оболонки, структуру яких можна відобразити наступним чином:

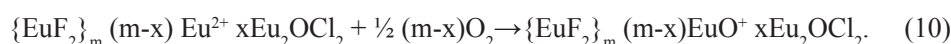


Завдяки цьому частинка набуває певного заряду (у даному випадку – позитивного, що перешкоджає (через взаємне відштовхування)) злипанню часток. Наступна повна кристалізація різко уповільнює процеси дифузії, а отже суттєво затримує ріст часток. Саме йони $[\text{EuCl}_4]^{2-}$ на поверхні часток найімовірніше, є центрами люмінесценції завдяки відповідній симетрії лігандного оточення Eu^{2+} . Через це положення й характер смуги люмінесценції слабко залежить від складу ядра наночастинки і сильно – від катіонного складу сольового розтопу [5].

При подрібненні сольового ступу внаслідок спільної дії води та кисню повітря має відбуватися руйнування структури оболонки наночастинки («деградація наносистеми»):



й, далі



Внаслідок цього люмінесценція типу $5d \rightarrow 4f$ має послаблюватися, натомість, $4f \rightarrow 4f$ люмінесценція суттєво не зростатиме через утворення слабо схильних до такого типу випромінювання часток EuO^+ . Оскільки інтенсивність $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції є прямо пропорційною сумарній площі поверхні оболонок наночасток, тобто $I \sim S$, то зменшення поверхні має призводити до зниження інтенсивності люмінесценції з часом (τ).

Оскільки реакція деградації є гетерогенною, її швидкість має бути пропорційною сумарній поверхні розділу, тобто:

$$V = -dS / d\tau = kS. \quad (11)$$

У інтегральному вигляді кінетичне рівняння може бути записаним наступним чином:

$$S = S_0 e^{-k\tau}. \quad (12)$$

З урахуванням взаємозв'язку між I та S залежність зміни інтенсивності люмінесценції з часом набуває вигляду:

$$I = I_0 e^{-k\alpha\tau} = I_0 e^{-k'\tau}. \quad (13)$$

Таким чином, залежність інтенсивності люмінесценції від часу має описуватися експоненційною залежністю, що якісно збігається з експериментальними даними.

ВИСНОВКИ

Встановлено факт деградації наноструктур типу «ядро-оболонка» у застиглих плавах сольової системи $\text{EuF}_2 - (\text{NaCl-KCl})$, що проявляється у зменшенні інтенсивності люмінесценції за рахунок електронних переходів $5d-4f$ в йонах Eu^{2+} з часом, ослабленні областей негативного поглинання в УФ діапазоні й зникненням ознак наноструктур, у т.ч. осциляції на ІЧ спектральних кривих. Висловлено припущення про вирішальну роль у цьому процесі руйнування стабілізуючих оболонок наноструктур через вплив навколишнього середовища.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Young-Hwan C., Tak-Jin Kim, Yong-Joon P., Hee-Jung I., Kyuseok S.* Electronic absorption spectra of Sm(II) and Yb(II) ions a LiCl-KCl eutectic melt an 450°C // J. Luminescence.-2010. – Vol. 130. – P. 280-282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.003>
2. *Aguirre de Carcer J., D'Antoni H.L., Barboza-Flores M., Correcher V., Jaque F.* KCl : Eu^{2+} as a solar UV-C radiation dosimeter. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence analyses // J. Rare Earths. – 2002. – Vol. 27, N 4.- P. 579-583. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60292-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60292-6)
3. *Gahane D.H., Kokode N.S., Muthal P.L., Dhopte S.M., Moharil S.V.* Effect of cation mixing on luminescence of Eu^{2+} in SrCl_2 // J. Luminescence. – 2010. – Vol. 130. – P. 254-257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.08.017>
4. *Jun-Gill K., Min-Kook N. and YongKu S.* Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions // J. Physics: Condensed Matter. – 2000. – Vol. 12, N 10. – P. L199-L203. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/10/101>
5. *Mejia-Uriarte E.V., Camarillo E., Hernandez A. J., Navarrete M., Villagran-Muniz M., Murrieta S.H.* Thermal dissolution of Suzuki phase nanostructures in KBr crystals monitored by pulsed photoacoustic and photoluminescence techniques // Optical materials. – 2005. – Vol. 27.- P. 1316-1319. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.030>
6. *Делимарский Ю.К., Барчук Л.П.* Прикладная химия ионных расплавов. К: Наукова думка, 1988. – 192 с.

7. Беляев И.Н., Лупейко Т.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б. Солевые расплавы в химии и технологии сложных оксидов. II. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов. В: Ионные расплавы и твердые электролиты. К.: Наукова думка, 1987. – № 2. – С. 1-2.
8. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы: Учеб.пособие.– М.: Изд-во МГУ, 1991. – 221 с.
9. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Тимухін Є.В., Жихарєва Є.О., Ковалевська І.П. Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl-KCl // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 71-74.
10. Зінченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Єремін О.Г., Тимухін Є.В., Мешикова С.Б., Стоянов А.О., Дога П.Г., Дышлева Л.Ф. Наноструктуры фторидов европия в солевых системах: синтез и спектральные свойства // Нанотехника. – 2014. – №3. – С. 48-53.
11. Зінченко В.Ф., Павлінчук С.А., Мешикова С.Б., Топилова З.М. Синтез и люминесценция структур EuX (X – S, Se) в солевых системах // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 35-41.
12. Dorenbos P. Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // J. Luminescence. – 2003. – Vol. 104. – P. 239-260. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00078-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00078-4)
13. Зінченко В.Ф., Кошкіна Л.Ф., Павлінчук С.А., Нечипоренко А.В., Дога П.Г. Влияние процессов старения на люминесценцию застывших плавов сульфидов и селенидов Eu(II) в NaCl-KCl // Укр. хим. журнал. – 2016. – Т. 82, № 4. – С. 76-79.
14. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогенидные системы. М.: Metallurgy, 1984. – 304 с.
15. Зінченко В.Ф., Тимухін Є.В., Павлінчук С.А., Нечипоренко А.В., Садковская Л.В. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100-1104. <http://dx.doi.org/10.1134/S102319351210014X>
16. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграммы плавкости. Справочник. М.: Metallurgy, 1991. – 288 с.

Стаття надійшла до редакції 11.12.2017

**В. Ф. Зинченко, О. Г. Еремин, Л. Ф. Кошкина, А. В. Нечипоренко,
И. В. Стоянова, П. Г. Дога**

Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, 86 Люстдорфская дорога, г.Одесса, 65080, Украина, тел. (+3048) 7662398, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ НАНОСТРУКТУР В СОЛЕВОМ ПЛАВЕ $\text{EuF}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Методами люминесцентной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и ИК спектроскопии пропускания исследован процесс изменения наноструктур синтезированного фторида европия(II) в солевом стопе NaCl-KCl. Установлено значительное падение интенсивности $5d-4f$ фотолюминесценции. Вместе с тем наблюдаются характерные изменения со временем в спектре диффузного отражения в УФ диапазоне с переходом от негативных значений функции Кубелки-Мунка до положительных. Наблюдается значительное уменьшение прозрачности плава и ослабления осцилляции на ИК спектрах пропускания. Высказано предположение о механизме деградации наноструктур в плаве.

Ключевые слова: солевой плав, фторид европия (II), люминесценция, полосы поглощения, деградация наноструктур.

V. F. Zinchenko, O. G. Erymin, L. F. Koshkina, G. V. Nechyporenko,

I. V. Stoianova, P. G. Doga

O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, tel. (+3048) 7662398, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

RESEARCH OF DEGRADATIONS OF NANOSTRUCTURES IN THE SALINE MELT $\text{EuF}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ BY SPECTROSCOPIC METHODS

Methods of luminescent spectroscopy, spectroscopy of diffuse reflectance and IR transmittance spectroscopy were used for investigation of process of change of nanostructures of Europium (II) fluoride in stiffened saline melt $\text{NaCl} - \text{KCl}$. Europium (II) fluoride was synthesized by high-temperature solid-phase reaction of EuF_3 with elemental Germanium ground and pressed into a tablet. The process of synthesis is accompanied by volatilizing of GeF_4 at high-temperature annealing of the mixture. Prolonged calcinations result in a yellowish powder with a slight gray tint. IR spectrum and spectrum of diffuse reflectance notify on the nanostructured product.

Dissolution of EuF_2 in saline melt is regarded as exchange reaction with one of the components, NaCl and complexation with another one, namely KCl . At rapid crystallization of the molten saline solution multiple centers forming and the stabilization of nano-structures of «core-shell» type are occurred. It is established considerable (almost in 2 times for each week) intensity falling $5d-4f$ photoluminescence with a maximum at ~ 430 nanometers. At the same time characteristic changes in a spectra of diffuse reflectance in an UV range of a spectrum with transition from negative values of Kubelka-Munk function to positive ones, with absorption bands observed at 250, 330 and 410 nanometers. Insignificant by intensity peaks in a near IR spectrum at 1800-2300 nanometers testify to the small content of Eu^{3+} ions in the sample that practically does not change eventually. The mechanism of degradation of the nanostructures in stiffened melt and corresponding kinetic equation of the process are proposed. The degradation process is supposed to be caused by environment factors such as moisture and oxygen of an air and results in the destruction of the stabilizing shells of the nano-particles.

Keywords: saline melt, Europium (II) fluoride, a luminescence, absorption bands, degradation of nanostructures.

REFERENCES

1. Young-Hwan C., Tak-Jin Kim, Yong-Joon P., Hee-Jung I., Kyuseok S. *Electronic absorption spectra of Sm(II) and Yb(II) ions a LiCl-KCl eutectic melt at 450°C*. J. Luminescence, 2010, vol. 130, pp. 280-282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.003>
2. Aguirre de Carcer J., D'Antoni H.L., Barboza-Flores M., Correcher V., Jaque F. *KCl : Eu^{2+} as a solar UV-C radiation dosimeter. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence analyses*. J. Rare Earths, 2002, vol. 27, no 4, pp. 579-583. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60292-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60292-6)
3. Gahane D.H., Kokode N.S., Muthal P.L., Dhopte S.M., Moharil S.V. *Effect of cation mixing on luminescence of Eu^{2+} in SrCl_2* . J. Luminescence, 2010, vol. 130, pp. 254-257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.08.017>
4. Jun-Gill K., Min-Kook N. and Youngku S. *Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions*. J. Physics: Condensed Matter. 2000, vol. 12, no 10, pp. L199-L203. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/10/L199>
5. Mejia-Uriarte E.V., Camarillo E., Hernandez A.J., Navarrete M., Villagran-Muniz M., Murrieta S.H. *Thermal dissolution of Eu^{2+} Suzuki phase nanostructures in KBr crystals monitored by pulsed photoacoustic and photoluminescence techniques*. Optical materials, 2005, vol. 27, pp. 1316-1319. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.030>
6. Delimarskiy Iu.K., Barchuk L.P. *Prikladnaia khimiia ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts] Kiev, Naukova dumka. 1988, 192 p. (in Russian).

7. Beliaiev I.N., Lupeyko T.G., Nalbandian V.I., Nalbandian V.B. *Solevyie rasplavy v khimii i tekhnologii slozhnykh oksidov. II. Solevyie rasplavy kak sredy dlia sinteza polikristallicheskiy slozhnykh oksidov* [Saline melts in chemistry and technology of complex oxides. II. Saline melts as media for synthesis of polycrystalline complex oxides] V: Ionnyie rasplavy i tvordyye elektrolity [In: Ionic melts and solid electrolites] Kiev, Naukova dumka. 1987, no 2, pp.1-2 (in Russian).
8. Viting L.M. *Vysokotemperaturnyye rastvory – rasplavy: Uchebnoie posobiie* [High-temperature solutions-melts: a manual] Moscow: Izd-vo MGU. 1991, 221p. (in Russian).
9. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Zhikhareva Ie.O., Kovalevska I.P. *Vzaiemodiia ta rozchynnist forydiv metaliv u solovomu roztopi* [Interaction and solubility of metals fluorides in saline melt NaCl-KCl] *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal – Ukrainian chemical journal*, 2008, vol. 74, no 2, pp. 71-74 (in Ukrainian).
10. Zinchenko V.F., Nechiporenko A.V., Ieremin O.G., Timukhin Ie.V., Meshkova S.B., Stoianov A.O., Doga P.G., Dyshleva L.F. *Nanostruktury ftoridov evropiia v solevykh sistemakh: sintez i spektralnyie svoistva* [Nanostrucures of Europium fluorides in saline systems: synthesis and spectral properties] *Nanotekhnika – Nano-techniques*, 2014, no 3, pp. 48-53 (in Russian).
11. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.A., Meshkova S.B., Topilova Z.M. *Sintez i liuminesentsiia struktur EuX (X – S, Se) v solevykh sistemakh* [Synthesis and luminescence of structures of EuX (X – S, Se) in saline systems] *Rasplavy – Melts*, 2013, no 6, pp. 35-41 (in Russian).
12. Dorenbos P. *Energy of the first 4f-4f5d transition of Eu²⁺ in inorganic compounds*. *J. Luminescence*, 2003, vol. 104, pp. 239-260. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00078-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00078-4)
13. Zinchenko V.F., Koshkina L.F., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Doga P.G. *Vliianiie protsessov stareniiia na liuminesentsiiu zastyvshikh plavov sulfidov i selenidov Eu(II) v NaCl-KCl* [Effect ov ageing processes on the luminescence of stiffened melts of Eu(II) sulfides and selenides in NaCl-KCl] *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal – Ukrainian chemical journal*, 2016, vol. 82, no 4, pp.76-79 (in Russian).
14. Korshunov B.G., Safonov V.V. *Galogenidnyie sistemy* [Halide systems] Moscow, Metallurgiiia, 1984, 304 p. (in Russian).
15. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaia L.V. *Osnovnost-kislotnost i rastvorimost ftoridov i oksidov metallov v solevykh rasplavakh* [Basicity – acidity and solubility of metals fluorides and oxides in saline melts] *Elektrokhimiia – Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no 10, pp. 1100-1104 (in Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/S102319351210014X>
16. Korshunov B.G., Safonov V.V. *Galogenidy. Diagrammy plavkosti. Spravochnik* [Halides. Diagrams of melting. Directory] Moscow, Metallurgiiia, 1991, 288 p. (in Russian).