

УДК 544.6 / 621.039.542.4

**В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрьомін, І. В. Стоянова, Г. В. Вольчак,
Н. О. Чівірева, П. Г. Дога, О. В. Стамікосто**Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net**СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СОЛЬОВИХ ПЛАВІВ
СИСТЕМИ $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$**

Методами ІЧ спектроскопії пропускання, спектроскопії дифузного відбиття та люмінесцентної спектроскопії, встановлено характер взаємодії у системах $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ та $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$. В обох системах виявлено виникнення й зростання вмісту Sm(II) та зменшення вмісту Sm(III) як на стадії твердофазного процесу при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, так і при обробці у розплаві NaCl-KCl при $700\text{ }^\circ\text{C}$ завдяки реакціям окиснення – відновлення між компонентами систем. Зміна валентного стану Sm проявляється у зникненні й гіпсохромному зсуві одних смуг й виникненні інших на спектрах дифузного відбиття. На спектрах люмінесценції спостерігаються смуги високої інтенсивності у діапазоні $640\text{--}740\text{ нм}$, що відповідають $5d\text{-}4f$ електронним переходам у йонах Sm^{2+} . Обговорюється механізм окисно – відновних та обмінних реакцій між компонентами фторидної системи, а також окисно – відновної взаємодії з хлоридним розплавом.

Ключові слова: люмінесценція, окиснення – відновлення, система, сольовий плав, спектроскопічні методи, фторид Самарію, фторид Церію.

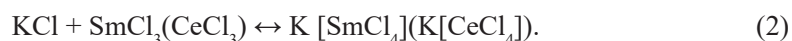
Самарій та Церій відносяться до лантанідів змінної валентності. Дійсно, крім звичайного ступеня окиснення $+3$, вони виявляють у своїх сполуках, зокрема, фторидах, ступені окиснення $+2$ та $+4$, відповідно [1–3]. Прояв зазначених ступенів окиснення залежить від умов утворення сполук. Валентний стан Sm(II) , як з'ясували автори [4], стабілізується у складному фториді SmMgF_6 . У роботах [5,6] при спільному прожарюванні SmF_3 та CeF_3 , у глибокому вакуумі або інертному газуватому середовищі відбувається утворення фаз на основі SmF_2 та CeF_4 . Той факт, що підвищення температури позитивно впливає на стабілізацію зазначених фаз, свідчить про їхній ендотермічний характер. З іншого боку при дослідженні розчинення у сольових розплавах індивідуальних фторидів лантанідів, зокрема, фториду Європію [7,8] та їхньої кристалізації у дрібнодисперсному стані встановлено факт відновлення EuF_3 . Застиглі плави виявили цікаві спектральні властивості, зокрема, інтенсивну блакитну люмінесценцію, пов'язану з $5d\text{-}4f$ електронними переходами в йонах Eu^{2+} тощо. Для нерозчинного залишку, натомість, характерним є поєднання характерної блакитної люмінесценції – завдяки просочуванню його сольовим розплавом – з оранжево-червоною люмінесценцією осаду EuF_3 завдяки $4f\text{-}4f$ електронним переходам у йонах Eu^{3+} . Нещодавно проведено спектроскопічне дослідження системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ після термообробки у твердофазному стані та наступної витримки у сольовому плаві [9]. Встановлено, що у зазначеній системі відбувається практично цілковите відновлення Eu(III) до Eu(II) , як у сольовому плаві, так й у нерозчинному залишку.

Ціль дослідження – встановити загальні закономірності та особливості окисно-відновної взаємодії у системі $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ та її впливу на спектральні властивості застиглого сольового плаву.

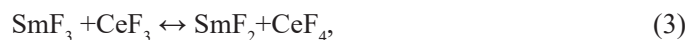
МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРАХУНКІВ

Самарій(III) фторид (SmF_3) одержано шляхом обробки оксиду самарію(III) марки СМ-1 (ТУ 48–4–189–12), вміст основної речовини 99,9%, концентрованою фтороводневою кислотою, H_2F_2 кваліфікації х.ч. з наступним осушенням у вакуумі та високотемпературним прожарюванням у інертному газуваному середовищі (He). У проведеному нами раніше [4,5] дослідженні встановлено, що при високотемпературній (до 1100 °С) обробці у вакуумі або інертному газуваному середовищі (He) у системі $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ відбуваються помітні зміни фазового складу. Спочатку утворюються тверді розчини на основі $\beta\text{-SmF}_3$ (високотемпературна модифікація) гексагональної сингонії та CeF_3 аналогічної структури. Врешті решт при термообробці за 1100 °С у вакуумі утворюється у незначній кількості кубічна фаза складу SmF_{2+x} .

Оцінку вмісту розчинної речовини (SmF_3 або CeF_3) у плаві проводили за методикою, що базується на термодинамічних розрахунках обмінних реакцій фторидів лантанідів з компонентами сольового розплаву, а саме, NaCl та KCl. Раніше [9] нами було показано, що при розчиненні термодинамічно вигіднішими є обмінні реакції фторидів металів з NaCl, натомість KCl у подальшому сприяє розчиненню через комплексоутворення у розплаві. Схему процесів можна представити рівняннями:



Шкода, але через відсутність термодинамічних параметрів реакцій комплексоутворення за реакцією (2) доводиться задовольнятися розрахунком реакції (1). Термодинамічні параметри окремих компонентів (реактивів та продуктів реакції) брали з довідника [10]. Розраховані значення розчинності у розплаві NaCl-KCl при 700 °С становлять 0,069 та 0,093% мол., або 0,21 та 0,28% мас. для SmF_3 та CeF_3 , відповідно. Отже, метод РФА у даному випадку виявляється мало ефективним через незначний вміст дисперсної фази. Схему твердофазної взаємодії між фторидами лантанідів можна записати наступним чином:



Реакція комплексоутворення (4) має сприяти реакції (3), яка сама по собі не є самодовільною та вимагає особливих умов (див. вище). При розгляді взаємодії твердофазної системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ з розплавом NaCl-KCl слід мати на увазі наступне: а) розчинність SmF_2 має бути найбільшою серед компонентів; б) розчинення SmF_3 та CeF_4 має супроводжуватися реакціями окиснення – відновлення за участі сольового розплаву.

Для дослідження зі спектроскопічних методів застосовано наступні: ІЧ спектроскопію пропускання, спектроскопію дифузного відбиття (ДВ) та люмінесцентну спектроскопію. ІЧ спектри пропускання записували у координатах $T = f(\tilde{\nu})$, де $T, \tilde{\nu}$ – пропускання й хвильове число, відповідно, на спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer (США) у діапазоні хвильових чисел 4000–200 cm^{-1} . Зразки на основі CsI готували за стандартною методикою. Спектри ДВ вимірювали за допомогою спектрофотометра Lambda-9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 200–2500 нм як залежності:

$$F(R) = f(\lambda) = (1-R)^2 / 2R = k / s, \quad (5)$$

де $F(R)$ – функція Кубелки – Мунка, R – відносне відбиття, k, s – коефіцієнти поглинання й розсіювання, відповідно.

Спектри люмінесценції записували на спектрофлуориметрі Fluorolog-FL 3–22 (Франція) за кімнатної температури при різних довжинах хвиль збудження, вибір яких здійснювали з характеру спектрів збудження.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На ІЧ спектрах пропускання (рис. 1, крива 1) зразка системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ в області 200–400 cm^{-1} видно дві смуги, добре розділених на піки, положення яких показано у табл. 1.

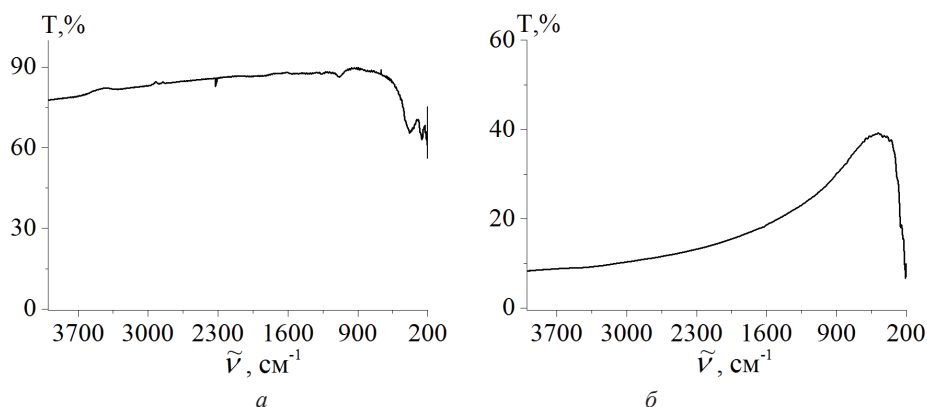


Рис. 1. ІЧ спектри пропускання систем: а – $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$, б – $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$

Fig. 1. IR transmission spectra of systems: а – $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$, б – $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$

Очевидно, найнижчі значення $\tilde{\nu}$ відповідають валентним коливанням зв'язків Sm(II)-F , а вищі – зв'язків Sm(III)-F , Ce(III)-F й, можливо, Ce(IV)-F . У той же час, смуга в діапазоні $\tilde{\nu}=1050\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ виникає, очевидно, через домішку силікатів (коливання зв'язків Si-O) при прожарюванні зразка у посудині з кварцового скла. Рівень пропускання зразка системи є високим (понад 90%), що свідчить про добру закристалізованість фаз системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$.

Таблиця 1

Положення піків та смуг поглинання в ІЧ спектрах пропускання систем $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ (після прожарювання) та $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ (після витримки у розплаві NaCl-KCl)

Table 1

The position of the absorbance peaks and bands in the IR transmission spectra of the $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ systems (after calcination) and $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ (after annealing in the NaCl-KCl melt)

| Система | Положення піків ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) | | | | |
|---|--|------|-----|-----|-----|
| $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ | 2326 | 1084 | 382 | 257 | 208 |
| $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ | 257 | | | | |

Інша картина спостерігається у випадку системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$, що містить сольовий плав з диспергованими у них частками фторидів лантанідів. У цьому випадку на ІЧ спектрі пропускання (рис. 1, крива 2, табл. 1) практично відсутні смуги поглинання фторидів через їх незначний вміст.

Натомість виразною є смуга поглинання, що відповідає коливанням зв'язків NaCl та KCl основи (біля $210\text{--}220\text{ cm}^{-1}$, тобто на границі можливості застосовуваного приладу). Через значно нижчу температуру термообробки у сольовому розплаві порівняно з твердофазним процесом на ІЧ спектрі практично відсутні смуги поглинання, що відповідають коливанням зв'язків Si-O . До того ж хлоридний розплав чинить захисну (щодо пірогідролізу), а у випадку Ce(IV) – ще й відновлювальну дію. Пропускання зразка системи із сольовим плавом в основі є значно нижчим, ніж у попередній системі $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$, що можливо, пов'язано з наявністю ультрамікродисперсних часток, що сильно розсіюють випромінювання в ІЧ діапазоні спектру. У будь-якому випадку характер ІЧ спектрів дає загальну картину змін, що відбуваються у системі після витримки у сольовому розплаві.

Спектроскопія дифузного відбиття відображує зміни, які мають місце у електронній структурі SmF_3 та CeF_3 після тривалого прожарювання, а потім витримки у сольовому розплаві. Спектри дифузного відбиття (ДВ) системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ представлено на рис. 2, а положення та інтенсивність відповідних смуг поглинання наведено у табл. 2.

Як впливає з рис. 2, а на спектрах ДВ в УФ діапазоні після термообробки виникає доволі широка й інтенсивна смуга в області $200\text{--}300\text{ nm}$, накладаючись на дещо менш виразну смугу з максимумом при 300 nm . Перша з них, ймовірно, своєю появою зобов'язана електронним переходам типу $4f\text{-}5d$ у йонах Sm^{2+} , а також, можливо переносу заряду $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$. Друга, скоріш за усе, пов'язана з $4f\text{-}5d$ електронними переходами в йоні Ce^{3+} [11]. Ще значніші зміни відбуваються зі спектрами ДВ у видимому й ближньому ІЧ діапазонах спектру.

Так, кількість смуг в ІЧ діапазоні завдяки $4f\text{-}4f$ електронним переходам різко скорочується, а ті, що залишилися, терплять суттєвий гіпсохромний зсув. До того ж, в області $\lambda=1800\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ з'являються (досить несподівано, на перший погляд) доволі широка й інтенсивна смуга поглинання. Її виявлено уперше нами приблизно на тому ж місці, де перебуває аналогічна смуга $4f\text{-}4f$ переходів у EuF_3 [11, 12].

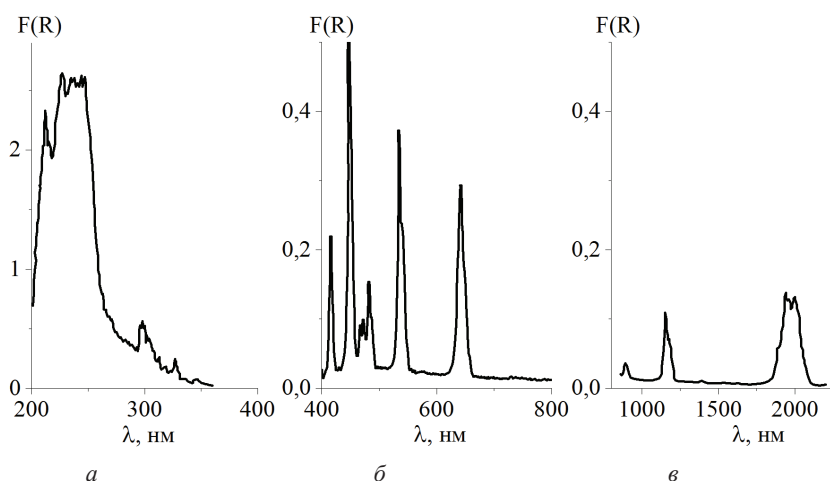


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) й ближньому ІЧ (в) діапазонах системи SmF₃-CeF₃

Fig. 2. Spectra of diffuse reflectance in UV (a), visible (b) and near IR (c) ranges of SmF₃-CeF₃ system

Звідси можна зробити однозначний висновок про наявність йонів Sm²⁺, що містять 4f⁶ підрівень, як і йони Eu³⁺. Зрозуміло, що через різні розмірно – зарядові параметри відповідних йонів, форма й розташування смуг мають дещо відрізнитися одне від одного.

Таблиця 2

Положення та інтенсивність піків поглинання систем SmF₃-CeF₃ та SmF₃-CeF₃-NaCl-KCl у видимому й ближньому ІЧ діапазонах спектру

Table 2

The position and intensity of the absorbance peaks of the SmF₃-CeF₃ and SmF₃-CeF₃-NaCl-KCl systems in the visible and near IR ranges of the spectrum

| Система | λ _{макс.} , нм / F(R), у.о. | |
|--|---|--|
| SmF ₃ -CeF ₃ | 410/0,218; 460/0,51; 480/0,19; 490/0,153; 540/0,37; 645/0,293; 900/0,035; 1155/0,113; 1180/0,07; 1890(пл.)/0,058; 1940/0,135; 2000/0,13 | |
| SmF ₃ -CeF ₃ -NaCl-KCl | НЧП* | 450/0,02; 560/0,015; 1110/0,01; 1600/0,042 |
| | ВЧП** | 450/0,016; 560/0,01; 1110/0,012; 1600/0,054; 1880/0,01 |

Примітка: *НЧП – нижня частина плаву, **ВЧП – верхня частина плаву

Витримка зразка у розплаві NaCl-KCl призводить до подальших змін у спектрах дифузного відбиття (рис. 3, табл. 3).

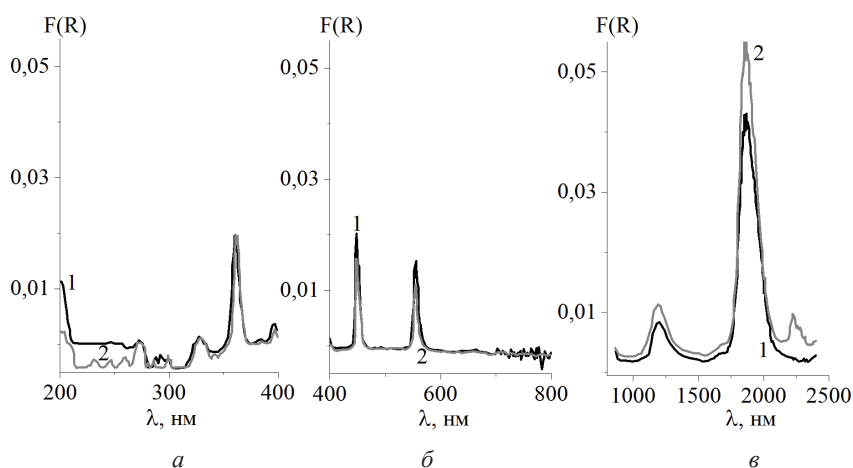


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) й ближньому ІЧ (в) діапазонах системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$: 1 – нижня частина плаву, 2 – верхня частина плаву

Fig. 3. Spectrum of diffuse reflectance in UV (a), visible (b) and near IR (v) ranges of the $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ system: 1 – the lower part of the melt, 2 – the upper part of the melt

Слід зазначити, що в цьому випадку виміри спектрів ДВ проводили як для верхньої (розчин – розплав), так і для нижньої (нерозчинний залишок) частин сольового плаву. Отже, тут в дію має вступити фактор розчинності сполук у сольовому розтопі, а також слід враховувати їхню взаємодію у розчинному стані.

Таблиця 3

Положення й інтенсивність піків поглинання систем $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ та $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ в УФ діапазоні спектру

Table 3

Position and intensity of the absorbance peaks of the $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ and $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ systems in the UV range of the spectrum

| Система | | Положення максимуму, нм | Інтенсивність, F(R), в.о. |
|---|-------|-------------------------|---------------------------|
| $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ | | 215 240 260 325 | 2,31 2,64 2,62 0,54 |
| $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ | НЧП* | 280÷330 365 | -0,006 ÷ -0,05 0,02 |
| | ВЧП** | 205 ÷ 320 365 | -0,006 ÷ -0,05 0,02 |

Примітка: НЧП* – нижня частина плаву, ВЧП** – верхня частина плаву

Таким чином, абсолютні значення інтенсивності смуг у верхній частині мають поступати таким для нижньої частини і тим більше – для прожареного зразка.

З рис. 3 випливає, що характерні для Sm^{3+} смуги [11, 12] у видимому й ближньому ІЧ діапазонах спектру слабшають, зменшуються за своєю кількістю й терплять подальший гіпсохромний зсув.

Так, з п'яти смуг 4f-4f переходів у видимому діапазоні після обробки в розплаві NaCl-KCl залишається лише дві найбільш інтенсивні, решта ж вироджується у слабкі пічки. Дещо слабшає, але залишається смуга у діапазоні 1800–2100 нм, хоча й зміщується у короткохвильовий діапазон. Отже, спостерігається суттєва зміна співвідношення між йонами Sm^{3+} та Sm^{2+} на користь останніх. Проте, слід брати до уваги можливість знищення частини Sm(II) сполуками Ce(IV) у розплаві за схемою:



Той факт, що спектри ДВ (особливо, у видимому діапазоні) верхньої й нижньої частин сольового плаву є дуже близькими за положенням смуг та їхньою інтенсивністю, наводить на думку про сильне просочування сольового розплаву крізь нерозчинний залишок. Проте, в ІЧ діапазоні різниця між інтенсивностями смуг поглинання верхньої та нижньої частин плаву є доволі помітною.

Завершити розгляд спектрів ДВ системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ слід розглядом їхніх особливостей в УФ діапазоні спектру (рис. 3а). Характерним для них наявність великої кількості піків, смуг, скоріш за усе, за рахунок 4f-4f електронних переходів у йонах Sm^{3+} та Sm^{2+} .

Ще однією особливістю є «занурення» більшої частини спектра ДВ у область від'ємних значень $F(R)$; це може слугувати ознакою можливого прояву люмінесценції у діапазоні, близькому до обговорюваного.

Спектр люмінесценції системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$, що пройшли високотемпературну обробку (рис. 4) відзначається наявністю трьох найвиразніших смуг.

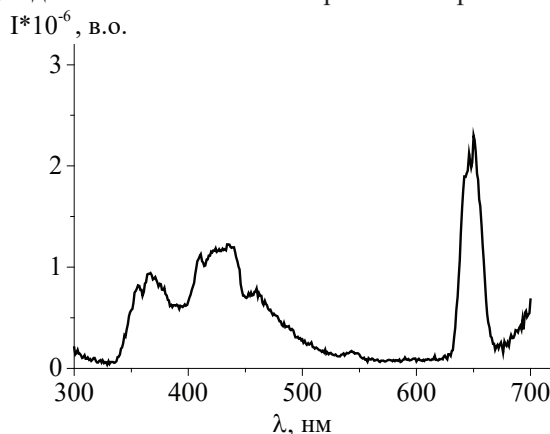


Рис. 4. Спектр люмінесценції системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ при наступних параметрах:
 $\lambda_{\text{ex.}}=265$ нм, щілина 3,0–3,0 нм

Fig. 4. Luminescence spectrum of the $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ system at the following parameters: $\lambda_{\text{ex.}} = 265$ nm, slit 3.0–3.0 nm

Перша з них – в області 340–380 нм, очевидно, відповідає люмінесценції йонів Ce^{3+} (5d-4f електронні переходи). Її інтенсивність є не дуже великою, можливо через наявність йонів Ce^{4+} . Друга й третя смуги у діапазонах 400–450 нм та 640–660 нм, відповідно, є відображенням люмінесценції йонів Sm^{2+} (йони Sm^{3+} виявляють дуже слабку люмінесценцію) завдяки 5d-4f й, можливо 4f-4f електронним переходам. Наявні розщеплення зазначених смуг на вузькі піки свідчать про можливість прояву 5d-4f електронних переходів в йоні Sm^{2+} . Значно вища інтенсивність люмінесценції SmF_2 порівняно з такою для CeF_3 є свідченням на користь більшої успішності електронних переходів між різновалентними йонами Sm^{2+} та Sm^{3+} ; натомість йон Ce^{4+} відіграє роль гасника люмінесценції Ce^{3+} . Обробка зразка системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ у розплаві NaCl-KCl суттєво впливає на його спектр люмінесценції (рис. 5).

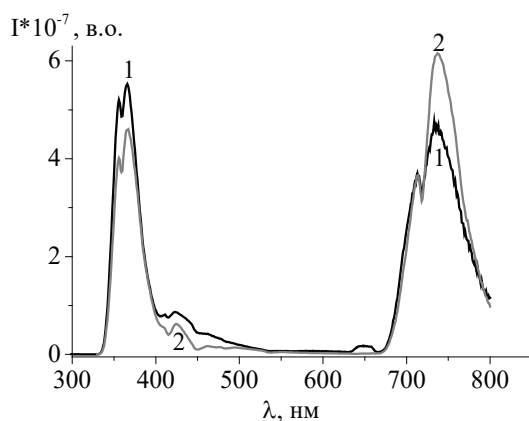


Рис. 5. Спектри люмінесценції системи $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$: 1 – нижня частина плаву, $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм, щілина 3,0–3,0 нм, 2 – верхня частина плаву, $\lambda_{\text{ex}} = 310$ нм, щілина 3,0–3,0 нм

Fig. 5. Luminescence spectrum of the $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ system: 1 – lower part of the melt, $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm, 3.0–3.0 nm, 2 – upper part of the melt, $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm, slit 3.0–3.0 nm

Спостерігається суттєве (у десятки разів) зростання інтенсивності люмінесценції. При цьому найбільшою інтенсивністю відзначається смуга, що відповідає внутрішньоцентровим електронним переходам у йонах Ce^{3+} . Хоча інтенсивність люмінесценції йонів Sm^{2+} також сильно зростає, вона дещо поступається такій для попередньої смуги, що належить Ce^{3+} . При цьому вона розширюється у декілька разів порівняно з аналогічною смугою у системі $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ до обробки у розплаві NaCl-KCl . Очевидно, згадані зміни відбуваються внаслідок декількох взаємопов'язаних процесів: а) розкладання новоутвореного CeCl_4 за схемою:



а також його вилітання, це послаблює ефект гасіння люмінесценції; б) часткове окиснення SmCl_2 тим же CeCl_4 :



Слід також враховувати, що після кристалізації розчину – розплаву утворюється величезна кількість ультрамікродисперсних часток фторидів, оточених стабілізуючими оболонками хлоридів, що має посилювати ефект люмінесценції. Цікаво, що спектри люмінесценції нерозчинного залишку (нижня частина зразка) й застиглому розчину – розплаву (верхня частина зразка) є дуже подібними одне до одного; при цьому інтенсивність останнього навіть поступається першому з них, на відміну, наприклад, від системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ [9].

ВИСНОВКИ

Спектроскопічними методами підтверджено окисно-відновну взаємодію між SmF_3 та CeF_3 у твердофазному процесі з утворенням сполук й фаз на основі SmF_2 . Встановлено факт розчинення продуктів взаємодії (переважно SmF_2) у розплаві NaCl-KCl , про що свідчить вельми інтенсивна люмінесценція у діапазоні 640–740 нм завдяки 5d-4f електронним переходам у йонах Sm^{2+} у сольовому плаві.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ионова Г.В., Вохмин В. Г., Спицын В. И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. – М.: Наука, 1990.
2. Brown D. Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides. London-New York-Sydney: A. Willey-Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969. – 272 p.
3. Голуб А. М. Рідкісноземельні елементи, Київ: Вид-во Київського ун-ту, 1965. – 222 с.
4. Banks E., Nakajima, and Shone M. New complex fluorides EuMgF_4 , SmMgF_4 , SrMgF_4 , and their solid solutions: photoluminescence and energy transfer // J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127, N10. – P. 2234–2239.
5. Zinchenko V., Eryomin O., Efyushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N. Crystal structure and optical properties of systems $\text{LnF}_3\text{-CeF}_3$ (Ln-Sm, Eu, Yb) and $\text{EuF}_3\text{-TbF}_3$, // Moldavian J. Phys. Sci. – 2005. – Vol. 4, N1. – P. 67–71.
6. Єрьомін О. Г. Бінарні та складні фториди лантанідів: синтез, структура та оптичні властивості // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 2012. – 20 с.
7. Зінченко В. Ф., Вольчак Г. В., Єрьомін О. Г., Стоянова І. В., Чівірева Н. О., Кулешов С. В., Дога П. Г. Спектральні властивості ультрадисперсних систем LaF_3 та EuF_3 у застиглому плаві NaCl-KCl . // Поверхність. – 2019. – Т. 26, № 11. – С. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394>.
8. Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г., Вольчак Г. В., Стоянова І. В. Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl-KCl-LnF_3 (Ln - La÷Lu) // Вісник Львів. університету. Серія хім. – 2020. – № 61, Ч. 2. – С. 394–403. <https://doi.org/https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>.
9. Зінченко В. Ф., Єрьомін О. Г., Антонович В. П., Чівірева Н. О., Стоянова І. В., Вольчак Г. В., Дога П. Г. Спектроскопічні властивості плавів системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$. // Укр. хім. журн. – 2020. – Т. 86, № 10. – С. 120–128. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.10.2020.120-128>.
10. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. Second, Revised and Extended Edition. Weinheim, Wiley VCH Verlag GmbH publ., 2002. – 928 p.
11. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах, М.: Наука, 1976. – 266 с.
12. Runowski, M.; Stopikowska, N.; Lis, S. UV-Vis-NIR Absorption Spectra of Lanthanide Oxides and Fluorides // Dalton Trans. – 2020. – Vol. 49, N7. – P. 2129–2137. <https://doi.org/10.1039/c9dt04921e>

Стаття надійшла до редакції 23.01.2021

В. Ф. Зинченко, О. Г. Еремін, И. В. Стоянова, А. В. Вольчак,

Н. А. Чивирева, П. Г. Дога, Е. В. Стамикосто

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕВЫХ ПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$

Методами ИК спектроскопии пропускания, электронной спектроскопии диффузного отражения и люминесцентной спектроскопии установлено окислительно-восстановительное взаимодействие между компонентами систем $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ и $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Обнаружено существенное снижение прозрачности в ИК диапазоне спектра при переходе от первой из систем ко второй, что объясняется усилением рассеяния ультрамикродисперсными частицами фторидов в солевом плаве. В обеих системах наблюдается образование значительного числа Sm(II) и уменьшение содержания Sm(III) . Изменение валентного состояния самария как при твердофазной термообработке (1100 °С), так и при выдержке в солевом расплаве при 700 °С проявляется в исчезновении одних полос поглощения, возникновении новых полос и гипсохромном сдвиге оставшихся полос. На спектрах люминесценции наблюдаются полосы излучения высокой интенсивности в диапазоне 640–740 нм, которые соответствуют 5d-4f электронным переходам в ионах Sm^{2+} . В то же время наибольшей интенсивностью отмечается полоса, отвечающая внутрицентровым 5d-4f электронным переходам в ионах Ce^{3+} . По-видимому, соединение Ce(IV) , образующееся в результате обменной реакции сложного фторида с солевым расплавом, улетучивается с последующим разложением и не оказывает влияния на характер люминесценции.

В целом, интенсивность люминесценции после обработки в солевом расплаве возрастает в несколько десятков раз, что говорит о существенном изменении механизма излучения. Обсужден механизм окислительно-восстановительных реакций в твердофазном состоянии, а также обменных процессов в солевом расплаве и после его кристаллизации. Предполагается значительная роль сольватных оболочек вокруг частиц фторидов лантанидов в процессах люминесценции.

Ключевые слова: спектроскопические методы, фторид самария, фторид церия, окисление-восстановление, солевой плав, сольватные оболочки частиц, люминесценция.

V. F. Zinchenko, O. G. Ierimoin, I. V. Stoianova, G. V. Volchak,

N. O. Chivireva, P. G. Doga, O. V. Stamikosto

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

SPECTROSCOPIC STUDY OF SALT MELTS OF THE $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ SYSTEM

Redox interactions between the components of the $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ and $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ systems have been established by IR transmission spectroscopy, diffuse reflectance electron spectroscopy and luminescence spectroscopy. A significant decrease in the transparency in the IR range of the spectrum was found when passing from the first of the systems to the second, which is explained by an increase in scattering by ultramicrodispersed particles of fluorides in the salt melt. In both systems, the formation of a significant amount of Sm(II) and a decrease in the content of Sm(III) are observed. The change in the valence state of Samarium both during solid-phase heat treatment (1100 °C) and during holding in a salt melt at 700 °C is

manifested in the disappearance of some absorption bands, the appearance of new bands, and a gypsochromic shift of the remaining bands. The luminescence spectra exhibit high-intensity emission bands in the 640–740 nm range, which correspond to 5d-4f electronic transitions in Sm²⁺ ions. At the same time, the highest intensity is observed in the band corresponding to intracenter 5d-4f electronic transitions in Ce³⁺ ions. Apparently, the Ce(IV) compound, formed as a result of the exchange reaction of complex fluoride with a salt melt, volatilizes with subsequent decomposition and does not affect the character of luminescence.

On the whole, the luminescence intensity after treatment in the molten salt increases by several tens of times, which indicates a significant change in the radiation mechanism. The mechanism of redox reactions in the solid-phase state, as well as exchange processes in the salt melt and after its crystallization, is discussed. A significant role of solvation shells around particles of lanthanide fluorides in luminescence processes is assumed.

Keywords: spectroscopic methods, Samarium fluoride, Cerium fluoride, oxidation – reduction, salt melt, solvation shells of particles, luminescence.

REFERENCES

1. Ionova G.V., Vokhmin V.G., Spitsyn V.I. *Zakonomernosti izmenenia svoystv lantanidov i aktinidov* [Regularities in properties of the lanthanides and actinides] Ed. Tananaiev I. V. Moscow, Nauka, 1990, 240 p. (in Russian).
2. Brown D. Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides. London-New York-Sydney, Wiley-Interscience Publ., John Wiley and Sons Ltd, 1969, 272 p.
3. Holub A.M., *Ridkiszozemel'ni elementy* [Rare-Earth Elements] Kyiv, Kyiv University Ed., 1965, 222 p. (in Ukrainian).
4. Banks E., Nakajisma, and Shone M. *New complex fluorides EuMgF₆, SmMgF₆, SrMgF₆, and their solid solutions: photoluminescence and energy transfer* J. Electrochem. Soc., 1980, vol. 127, no 10, pp. 2234–2239.
5. Zinchenko V., Eryomin O., Efyryushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N. *Crystal structure and optical properties of systems LnF₃-CeF₃ (Ln-Sm, Eu, Yb) and EuF₃-TbF₃*. Moldavian J. Phys. Sci., 2005, vol. 4, no 1, pp. 67–71.
6. Eryomin O.G. *Binarni ta skladni stroydy lantanidiv: syntez, struktura ta optichni vlastyivosti* [Binary and complex lanthanides fluorides: synthesis, structure and optical properties]. Thesis cand. chem. diss. Odesa, 2012, 20 p. (in Ukrainian).
7. Zinchenko V.F., Volchak G.V., Ieriomin O.G., Stoyanova I.V., Chivireva N.O., Kuleshov S.V., Doga P.G. *Spektral'ni vlastyivosti ultradyispersnykh system LaF₃ ta EuF₃ u zastyhlomu plavi NaCl-KCl* [Spectral properties of ultrafine systems LaF₃ and EuF₃ in a frozen melt NaCl-KCl] *Poverkhnost'*, 2019, vol. 26, no 11, pp. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394> (in Ukrainian).
8. Zinchenko V., Ieriomin O., Volchak G., Stoyanova I. *Spektroskopichne doslidzhennia zastyhlykh soliovykh plaviv system NaCl-KCl-LnF₃ (Ln - La÷Lu)* [Spectroscopic study of stiffened saline melts of NaCl-KCl-LnF₃ (Ln-La÷Lu) systems]. *Visnyk Lviv. Universytetu. Seriya khim.*, 2020, no 61, p. 2, pp. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>. (in Ukrainian).
9. Zinchenko V.F., Eryomin O.G., Antonovich V.P., Chivireva N.O., Stoyanova I.V., Volchak G.V., Doga P.G. *Spektroskopichni vlastyivosti zastyhlykh plaviv systemy EuF₃-CeF₃-NaCl-KCl* [Spectroscopic properties of solidified melts of the EuF₃-CeF₃-NaCl-KCl system] *Ukr. khim. zhurn.*, 2020, vol. 86, no 10, pp. 120–128. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.10.2020.120-128> (in Ukrainian).
10. Binnewies M., Milke E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Second, Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH, 2002, 928 p.
11. Sviridov D.T., Sviridova R.K., Smirnov Iu.F. *Opticheskie spektry ionov perekhodnykh metallov v kristallakh* [Optical spectra of ions of transition metals in the crystals] Ed. Grechushnikov B.N. Moscow, Nauka, 1976, 266 p. (in Russian).
12. Runowski, M.; Stopikowska, N.; Lis, S. *UV-Vis-NIR Absorption Spectra of Lanthanide Oxides and Fluorides*. *Dalton Trans.*, 2020, vol. 49, no 7, pp. 2129–2137. <https://doi.org/10.1039/C9DT04921E>.