

УДК 544.6/621.039.542.4

**А. В. Нечипоренко, В. Ф. Зинченко, Л. Ф. Дышлева,
Е. В. Тимухин, С. Б. Мешкова, И. В. Стоянова**

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

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАСТЫВШИХ ПЛАВОВ EuS И EuIn_2S_4 В NaCl-KCl

Изучены оптические свойства застывших плавов EuS и EuIn_2S_4 в системе NaCl-KCl эквимолярного состава. Системы проявляют высокоинтенсивную люминесценцию в спектральной области 420-450 нм благодаря $5d - 4f$ электронным переходам в ионах Eu^{2+} . Установлен факт резкого увеличения интенсивности люминесценции при замене простого аниона (S^{2-}) на сложный ($\text{In}_2\text{S}_4^{2-}$), а также природа влияния газовой среды синтеза на величину люминесценции.

Ключевые слова: сульфиды европия (II), люминесценция, оптические свойства

Введение

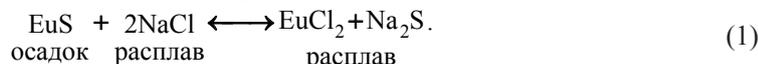
Наноструктуры халькогенидов металлов находят широкое применение в качестве материалов для лазеров, светодиодов, солнечных батарей, биометок и в других областях техники. Стандартным методом их получения является синтез в водных и неводных системах с участием стабилизаторов различной природы. Ранее нами была изучена система $\text{EuF}_2\text{-NaCl-KCl}$, полученная путем кристаллизации раствора-расплава EuF_2 в системе NaCl-KCl [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение и сопоставление оптических свойств наноструктур, полученных при обработке и кристаллизации растворов – расплавов сульфидов европия (II) в NaCl-KCl эквимолярного состава в среде инертного газа (He) и на воздухе.

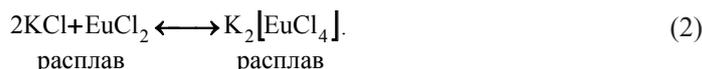
Теоретическая часть

Бинарные халькогениды европия (II) характеризуются нестабильностью валентного состояния и стехиометрии, из-за чего они практически непрозрачны в видимом диапазоне: так, EuS обладает почти черной окраской. В то же время валентное состояние Eu(II) стабилизируется в сложных халькогенидах типа халькошпинелей EuM_2X_4 ($\text{M} - \text{Ga, In; X} - \text{S, Se}$) [3]. Действительно, EuIn_2S_4 обладает характерной для многих соединений европия (II) желтой окраской. Сульфиды европия (II) растворяются в солевом расплаве NaCl-KCl, причем, растворимость возрастает с повышением температуры. При понижении температуры наступает пересыщение раствора-расплава, что вызывает множественную кристаллизацию растворенного вещества с образованием ультрадисперсных частиц. Их формирование приобретает лавинообразный характер в точке полной кристаллизации расплава, которая препятствует последующему росту частиц.

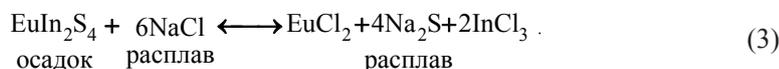
Растворимость в солевом расплаве обусловлена реакцией двойного ионного обмена с одним из компонентов (NaCl) [4]:



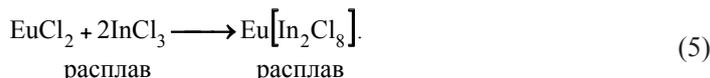
Второй компонент солевой смеси, KCl является определяющим в реакции комплексообразования с одним из продуктов обменной реакции, а именно, EuCl_2 [4-6]:



Это способствует повышению растворимости EuS в расплаве системы NaCl-KCl . В случае сульфопинелли процесс растворения можно представить уравнением более сложной обменной реакции [7]:



Дополнительными процессами в данном случае являются реакции комплексообразования по следующим схемам:



Таким образом, состав продуктов взаимодействия бинарного и сложного сульфидов с расплавом NaCl-KCl существенно различается. Поскольку комплексообразование по схемам (4), (5) заметно более выражено, чем по схеме (2), растворимость EuIn_2S_4 в солевом расплаве должна быть существенно выше, чем EuS . Указанные выше процессы являются наиболее вероятными для инертной газовой среды. При термообработке расплавов систем с EuS и с EuIn_2S_4 на воздухе начинает проявляться действие двух факторов – кислорода и паров воды на сульфиды европия (II).

Экспериментальная часть

Системы EuS-NaCl-KCl и $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$ получены путем выдержки в течение 2 часов в вертикальной печи EuS и EuIn_2S_4 , соответственно, в контакте с солевым расплавом NaCl-KCl при заданной температуре (700°C) в кварцевой пробирке с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Для предотвращения окисления и гидролиза образцов, синтез проводили в среде инертного газа (He). В то же время, для изучения влияния кислорода и воды процесс выдержки солевого раствора-расплава проводили на воздухе. Массовое соотношение компонентов сульфид европия (II) : солевой плав составляло 0.05 : 1.

В качестве высокотемпературного растворителя использована система NaCl-KCl эквимолярного состава с $T_{\text{пл}} = 670^\circ\text{C}$, полученная сплавлением NaCl и KCl квалификации *ос.ч.* при температуре выше температуры плавления $T_{\text{пл}}(\text{NaCl})$, составляющей 800°C . Плав EuS и EuIn_2S_4 в NaCl-KCl и продукты их взаимодействия (растворения) после полного охлаждения разделяли на верхнюю, донную и среднюю части.

Спектроскопические исследования всех частей плавов проводили методами люминесцентной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и ИК спектроскопии. Спектры люминесценции порошков записывали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ – 79 в спектральном диапазоне 400-600 нм. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя УФ – излучение ($\lambda = 365$ нм) светофильтром УФС-2. Электронные спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре “Lambda 9” (Perkin Elmer) в УФ (200–400 нм) диапазоне спектра, т.е. в области длин волн, соответствующих возбуждению люминесценции. Образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO, прозрачный в УФ диапазоне спектра. Записывали спектральные зависимости функции Кубелки–Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (6)$$

где R – относительное отражение; k, s – коэффициенты поглощения и рассеяния, соответственно.

ИК-спектры образцов, запрессованные в матрицу CsI, записывали в диапазоне волновых чисел 4000-200 см^{-1} на Фурье-спектрофотометре Frontier “Perkin – Elmer”.

Следует отметить, что наиболее информативной оказалась средняя часть образца: дело в том, что нижняя часть содержала значительное количество не растворившегося сульфида, а верхняя часть была обеднена им в результате седиментации частиц при охлаждении и кристаллизации расплава.

Результаты и их обсуждение

Исходный EuS практически непрозрачен в видимом диапазоне, вследствие чего не обнаруживает люминесцентных свойств [8]. В то же время застывший солевой плав с частицами EuS проявляет характерную для Eu(II) люминесценцию высокой интенсивности в синей области спектра (420-450 нм), которая обусловлена $5d-4f$ -электронными переходами в ионах Eu^{2+} (рис.1, кривая 1). Следует отметить, что образец EuS, полученный термообработкой в воздушной среде, проявляет люминесценцию заметно (~ в 2 раза) более высокой интенсивности (рис. 1, кривая 2) по сравнению с образцом, полученным в среде инертного газа (рис. 1, кривая 1). При этом полоса люминесценции обработанного на воздухе образца заметно уширена, с некоторым (на 10-15 нм) bathochromным сдвигом максимума.

Спектры люминесценции согласуются с общим характером спектров диффузного отражения исследуемых образцов.

Действительно, спектры диффузного отражения обоих образцов (рис.2) практически полностью лежат в отрицательной области значений F(R), причем спектральная кривая «заглублена» заметно сильнее в случае образца, прошедшего термообработку на воздухе.

При этом, как и в случае спектров люминесценции, наблюдается отчетливый bathochromный сдвиг полос поглощения образца EuS-NaCl-KCl, прошедшего термообработку на воздухе.

Возникает резонный вопрос, почему термообработка на воздухе не только не ослабляет, но и усиливает люминесценцию ионов Eu^{2+} .

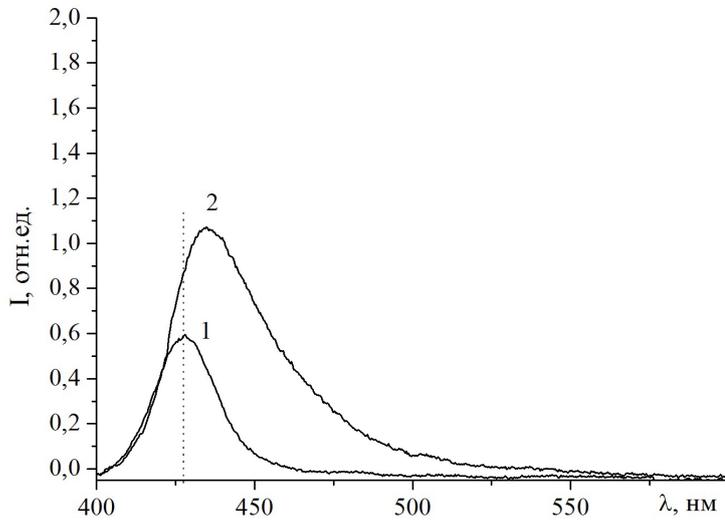


Рис. 1. Спектры люминесценции (щели 0.015-0.02) застывших плавов системы EuS-NaCl-KCl : 1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе

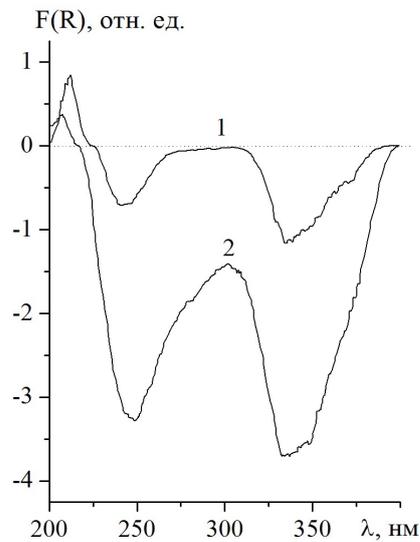
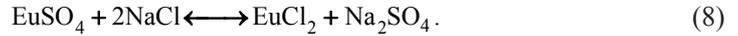


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в УФ диапазоне спектра застывших плавов системы EuS-NaCl-KCl : 1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе.

Скорее всего, в условиях недостатка кислорода под защитным слоем солевого расплава происходит неполное окисление EuS до сульфата европия (II) по схеме:



Процесс растворения в солевом расплаве NaCl – KCl в этом случае описывается обменной реакцией другого вида:



Для расплавов систем NaCl – KCl, содержащих сульфиды европия (II), расчет реакции двойного ионного обмена проведен для $T = 973 \text{ K}$ [4]. Как следует из данных табл. 1, значения реакций двойного ионного обмена положительны; лишь за счет процесса распределения продуктов обменных реакций в объеме солевого расплава в состоянии равновесия, т.е. в насыщенном растворе значения свободной энергии Гиббса процесса растворения, $\Delta G_{s,T}$ становятся равными 0.

Таким образом, в итоге получим:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_x, \quad (9)$$

где K_x – константа равновесия реакции растворения EuS в солевом расплаве NaCl – KCl.

Как несложно показать, значение константы равновесия связано с величиной растворимости (s) EuS в солевом расплаве типа MCl соотношением:

$$K_x = s^2 / (x - 2s)^2, \quad (10)$$

где s – мольная доля EuS, растворенного в расплаве, x – мольная доля NaCl. Для системы NaCl – KCl значение x принято равным 0,5.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что растворимость EuS в расплаве NaCl – KCl при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (973 K) составляет около 0,5%мол. (без учета реакции комплексообразования с KCl). Аналогичный расчет для растворимости EuSO_4 в расплаве NaCl – KCl дает заметно большие значения (2,3%мол.), т.е. в 4,6 раза больше. В то же время интегральная интенсивность спектра люминесценции образца системы EuS – NaCl – KCl, прошедшего термообработку на воздухе, лишь в ~ 3 раза выше таковой для той же системы при термообработке в He. Видимо, это различие связано с неполным окислением EuS до EuSO_4 либо окислением по альтернативным схемам. Растворимость EuSO_4 в солевом расплаве, в силу большего химического сродства к солевой системе, больше, чем растворимость EuS (табл.1). Кроме того, не следует исключать возможности участия частиц EuSO_4 в застывшем плаве в излучательном процессе [8], в противоположность частицам EuS.

Таблица 1

Термодинамическая оценка параметров обменных реакций и растворимости соединений европия (II)

Состав системы	T, K	ΔH_{rT}° кДж/моль	ΔS_{rT}° Дж/моль·K	ΔG_{rT}° кДж/моль	$-\ln K_x$	s, %мол.
EuS, NaCl (KCl)	973	138,05	11,6	126,80	15,68	0,5
EuSO_4 , NaCl (KCl)	973	43,61	-7,5	50,89	6,29	2,3

Прямым подтверждением схемы (7) процесса окисления могут служить ИК спектры образцов. Действительно, в ИК спектре обработанного на воздухе образца (рис. 3, кривая 2) содержится острый, весьма интенсивный пик при 1358 см^{-1} . Он соответствует валентным колебаниям в тетраэдре SO_4^{2-} (антисимметричные колебания связей S-O) [9, 10]. Такой же, однако, значительно менее интенсивный пик обнаруживается и в ИК спектре образца, прошедшего термообработку в инертной среде: это говорит о содержании в расплаве незначительного количества растворенного кислорода либо о наличии в качестве примеси EuSO_4 в исходном образце EuS .

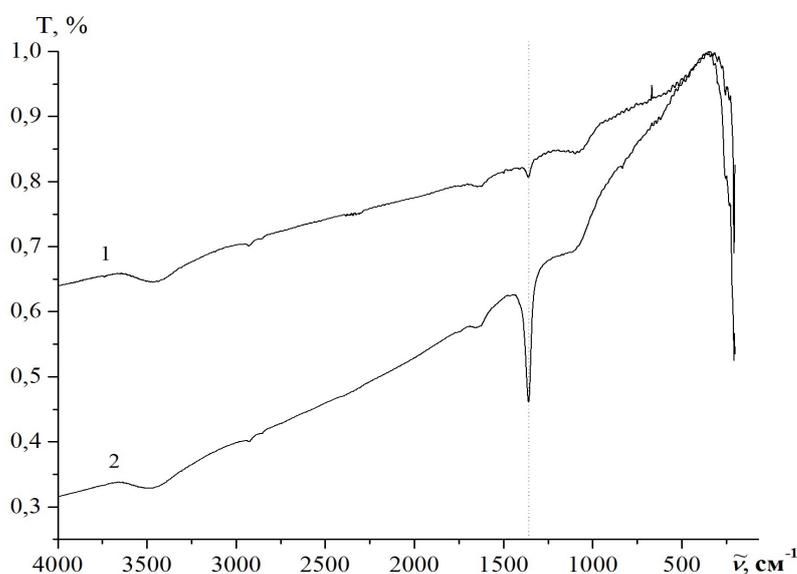


Рис. 3. ИК спектры застывших плавов системы EuS-NaCl-KCl :
1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе.

На спектрах люминесценции солевых плавов с EuIn_2S_4 (рис.4) присутствуют характерные максимумы при $\lambda=437 \text{ нм}$, соответствующие $5d-4f$ переходам в ионах Eu^{2+} .

Известно, что сложные халькогениды европия (II) состава EuIn_2X_4 в исходном состоянии проявляют весьма слабую люминесценцию в области около 600 нм [6]. Следует отметить, что как и в случае с EuS , термообработка на воздухе приводит к некоторому (на 30-40%) увеличению интенсивности люминесценции. Однако, эффект воздействия воздушной среды в этом случае заметно слабее: так, практически отсутствует уширение полосы люминесценции и ее батохромное смещение. В целом, интенсивность люминесценции плавов солевых систем с EuIn_2S_4 значительно (\sim в 2 раза) выше таковой для систем с EuS . Этому, видимо, способствует повышение растворимости EuIn_2S_4 по сравнению с EuS благодаря стабилизации состояния Eu(II) в сложном сульфиде, а также изменению механизма растворимости.

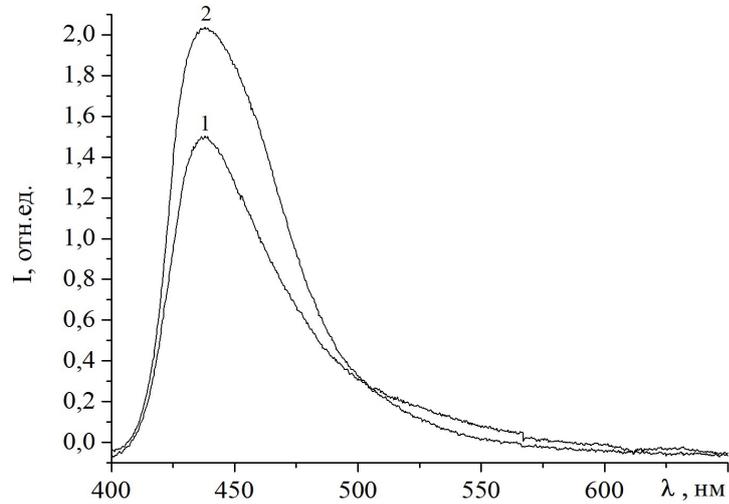


Рис. 4. Спектры люминесценции (щели 0.01-0.02) застывших плавов системы $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$: 1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе.

Спектры люминесценции согласуются и с характером спектров диффузного отражения исследуемых образцов, которые полностью лежат в отрицательной области значений $F(R)$, причем спектральная кривая «заглублена» несколько сильнее в случае образца, прошедшего термообработку на воздухе. При этом практически не наблюдается батохромного сдвига полос поглощения.

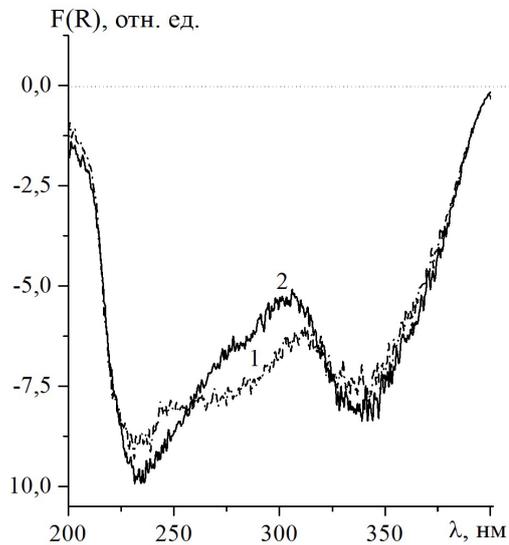


Рис. 5. Спектры диффузного отражения в УФ диапазоне спектра застывших плавов системы $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$: 1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе

При сравнении спектральных характеристик образцов EuS-NaCl-KCl и $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$ следует отметить, что общее положение и степень «заглубленности» спектров диффузного отражения хорошо согласуется с интенсивностью люминесценции исследуемых образцов. Так, интенсивность люминесценции согласуется с «глубиной» спектров диффузного отражения в отрицательной области. В случае систем со сложным сульфидом выявлена небольшая разница в люминесценции образцов, прошедших термообработку на воздухе и в среде гелия, и очень значительное её увеличение при сравнении с системами на основе EuS .

Значительно более слабое, по сравнению с бинарным сульфидом, воздействие воздушной среды, очевидно, также связано с большей стабильностью состояния Eu(II) в EuIn_2S_4 по сравнению с EuS .

Имеется еще одна особенность в случае солевого плава с EuIn_2S_4 . На рис. 6 представлены ИК спектры плавов системы $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$, полученных термообработкой в инертной (а) и в воздушной среде (б), соответственно.

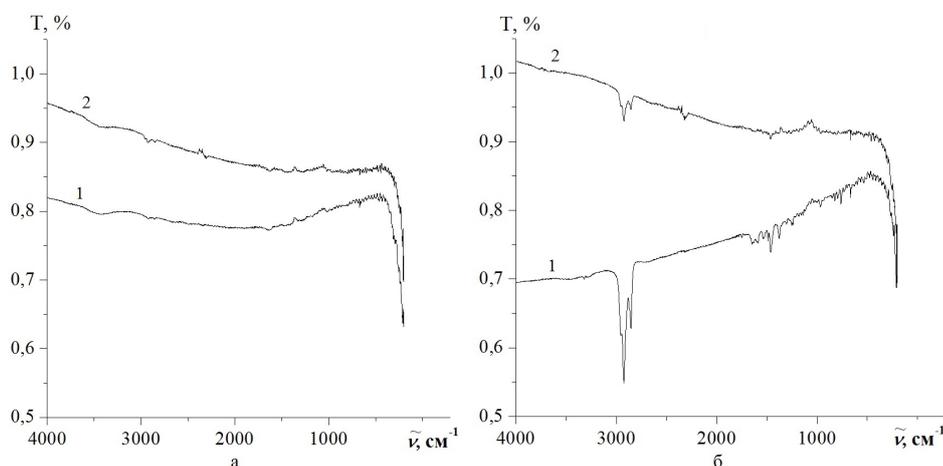
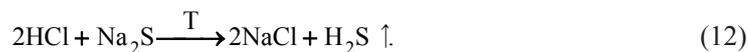


Рис. 6. ИК спектры верхней (1) и нижней (2) частей плавов системы $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$: а – термообработка в инертной среде (He); б – термообработка на воздухе.

На ИК спектрах средней и верхней частей образца системы, полученного термообработкой в инертной среде, отсутствуют заметные полосы и пики, если не считать слабых полос валентных и деформационных колебаний воды в области $\sim 3500\text{ см}^{-1}$ и 1600 см^{-1} . Кроме того, обнаруживаются очень слабые полосы в области $2900\text{-}3000\text{ см}^{-1}$, которые приобретают значительно более высокую интенсивность после термообработки на воздухе. На ИК спектрах образцов, полученных в воздушной среде, хорошо выражены полосы с максимумами при 2957 и 2927 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связей H-Cl [10]. Появление HCl , растворенного в матрице NaCl-KCl , возможно в результате растворения EuIn_2S_4 и последующего гидролиза одного из продуктов процесса, а именно, InCl_3 :



Отсюда становится понятным полное отсутствие уширенных полос колебаний воды в области 3500 см^{-1} и наличие лишь очень слабых полос деформационных колебаний в области вблизи 1600 см^{-1} . Для средней части образца как более защищенной верхним слоем от гидролитического воздействия воды из воздуха проявляется значительно меньшая интенсивность полосы колебаний Н-Сl. Таким образом, в случае системы EuIn_2S_4 практически не наблюдается характерного для EuS процесса неполного окисления до EuSO_4 , о чем свидетельствует очень слабая интенсивность соответствующих SO_4^{2-} полос поглощения. Возможной причиной этого является защитное действие H_2S , образующегося по вторичной реакции:



Наличие HCl в солевом расплаве, видимо также способствует растворимости EuIn_2S_4 и, как следствие, некоторому повышению интенсивности люминесценции обработанного на воздухе образца.

Интересным представляется тот факт, что при синтезе в инертной атмосфере имеет место возгонка с последующей кристаллизацией некоего осадка на стенках пробирки, что, скорее всего, связано как раз с образованием H_2S в результате с последующей реакцией с InCl_3 , возгоняющимся при термообработке системы. Дополнительным подтверждением этому служит характер нижней части возгона на стенках пробирки, которая представляет собой белые прозрачные кристаллы, растворимые в воде. В то же время, верхняя часть возгона имеет светло-желтую окраску и нерастворима в воде. Судя по всему, в результате обменной реакции InCl_3 с H_2S образуется In_2S_3 (желтый в тонкодисперсном состоянии). В целом, ИК верхних и средних частей образцов повторяют друг друга, различие заключается лишь в интенсивности полос. Из сравнения люминесцентных и ИК спектров следует тот факт, что на величину люминесценции влияет не только процесс окисления, но и гидролиза.

Выводы

1. Установлен факт глубокого взаимодействия при растворении EuS и EuIn_2S_4 в солевом расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$ эквимольного состава при 700°C . При этом термообработка в воздушной среде в первом случае способствует протеканию окисления EuS до EuSO_4 , а во втором случае – гидролизу одного из продуктов реакции, InCl_3 с выделением HCl.

2. Показана возможность формирования в застывших плавах структур, которые проявляют интенсивную люминесценцию в синей области ($430 - 450\text{ нм}$) спектра благодаря $5d - 4f$ переходам в ионах Eu^{2+} .

3. Установлено, что при замене в соединении простого аниона (S^{2-}) на сложный ($\text{In}_2\text{S}_4^{2-}$) наблюдается увеличение интенсивности люминесценции почти в 2 раза. Замена инертной среды (He) на воздушную при термообработке расплава приводит к аналогичному эффекту, особенно заметному в случае EuS , что объясняется повышением растворимости соединения Eu(II) в солевом расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Стамікосто О.В., Тарасенко С.О., Мешкова С.Б., Березовська І.В., Тімухін Є.В. Синтез у сольових розтопах та оптичні властивості апатитів складу $\text{Eu}_x\text{Sr}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ // Фізика і хімія твердого тіла.–2006.–Т. 7, №3.–С. 495-500.
2. Зінченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремін О.Г., Тімухін Є.В., Мешкова С.Б., Стоянов А.О., Дога П.Г., Дышлева Л.Ф. Наноструктури фторидов европія в сольових системах: синтез і спектральні властивості // Нанотехніка. – 2014. – №3. – С. 48-53.
3. Зінченко В.Ф. Оптичні властивості та іонно-електронна провідність халькошпінелей // Укр. хім. журн.– 1998.–Т. 64, №4.–С. 89-93.
4. Зінченко В.Ф., Павлінчук С.А., Мешкова С.Б., Топилова З.М. Синтез і люмінесценція структур EuX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) в сольових системах // Расплавы. – 2013. – №6. –С. 35-41.
5. Кориунов Б.Г., В.В. Сафронов. Галогенидные системы. – М.: Металлургия, 1984 – 304 с.
6. Зінченко В.Ф., Ерёмін О.Г., Тетерин Г.А., Шелихина Е.И., Антонович В.П., Ковалевская И.П. Исследование растворимости и взаимодействия халькогенидов в расплавленном хлориде калия // Расплавы.– 1995.–№5.–С. 44-47.
7. Зінченко В.Ф., Павлінчук С.А., Мешкова С.Б., Чигринов В.Е. Спектроскопическое исследование взаимодействия сложных халькогенидов EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 с соевым расплавом NaCl-KCl // Укр. хім. журн.–2012.–Т. 78, №11.–С. 26-30.
8. Dorenbos P. Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // J.Luminescence.–2003.–V. 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)
9. Бургина Е.Б., Пономарева В.Г., Балтахинов В.П., Костровский В.Г. Спектроскопическое исследование строения и механизма протонной проводимости CsHSO_4 и композитов $\text{CsHSO}_4/\text{SiO}_2$ // Журн. структурной химии. – 2005. – Т. 46, № 4. – С. 630-640. <http://dx.doi.org/10.1007/s10947-006-0178-y>
10. Nakamoto K. Handbook of Vibrational Spectroscopy / Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. – John Wiley & Sons, Ltd, 2006. – P.1872.

Стаття надійшла до редакції 12.03.15

Г. В. Нечипоренко, В. Ф. Зінченко, Л. Ф. Дышлева,

Є. В. Тімухін, С. Б. Мешкова, І. В. Стоянова

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів, 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, email: vfzinchenko@ukr.net

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ У РІЗНИХ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАСТИГЛИХ ПЛАВІВ EuS ТА EuIn_2S_4 У NaCl-KCl

Резюме

Вивчено оптичні властивості застиглих плавів EuS і EuIn_2S_4 в системі NaCl-KCl еквімолярної складу. Системи проявляють високоінтенсивну люмінесценцію в спектральній області 420-450 нм завдяки $5d - 4f$ електронним переходам у йонах Eu^{2+} . Встановлено факт різкого збільшення інтенсивності люмінесценції при заміні простого іона (S^{2-}) на складний ($\text{In}_2\text{S}_4^{2-}$), а також природу впливу газового середовища синтезу на інтенсивність люмінесценції.

Ключові слова: сульфід европію (II), люмінесценція, оптичні властивості.

G. V. Nechyporenko, V. F. Zinchenko, L. F. Dyshleva,

Ie. V. Timukhin, S. B. Meshkova, I. V. Stoianova

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, department of chemistry of functional inorganic materials, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT IN THE DIFFERENT GASEOUS MEDIA ON THE OPTICAL PROPERTIES OF FROZEN MELTS EuS AND EuIn₂S₄ IN NaCl-KCl

Influence of medium (inert gas, air) is studied at heat treatment of molten solutions of EuS and EuIn₂S₄ in NaCl-KCl of equimolar composition on optical properties. Unlike initial Europium (II) sulphides, stiffened melts exhibit an intensive luminescence in spectral interval of 420-450 nanometers due to 5d-4f electronic transitions in Eu²⁺ ions. At transition from EuS to EuIn₂S₄ the sharp increase in intensity of a luminescence because of solubility increase is observed. Heat treatment in the air medium results in similar result that is especially revealed in case of EuS. Spectral curve of diffuse reflectance lies in the field of negative values of absorption that is caused by luminescence processes, and correlation in their change with increase in intensity of a luminescence is observed. On IR spectra of sample EuS in NaCl-KCl, processed in the air medium, there is a band of high intensity in interval nearby 1360 cm⁻¹, and in case of sample EuIn₂S₄ in NaCl-KCl – in the field of 2900-3000 cm⁻¹. Their occurrence is caused by valence oscillations in SO₄²⁻ and H-Cl, accordingly. Thermodynamic calculations have shown that solubility of EuSO₄ in the NaCl-KCl melt is more than in 4 times above in comparison with EuS. Possibility of management of a luminescence of stiffened melts of Europium (II) compounds in saline melts both by change of medium and compound composition is shown.

Key words: Europium (II) sulfides, luminescence, optical properties

REFERENCES

1. Zinchenko V.F., Stamikosto O.V., Tarasenko S.O., Meshkova S.B., Stoyanova I.V., Berezovska I.V., Timukhin Ye.V. Synthesis in saline melts and optical properties of apatites of the composition Eu_xSr_{10-x}(PO₄)₆F₂ // Physics and chemistry of solid state.–2006.–V.7, No3.–P.495-500.
2. Zinchenko V.F., Nechyporenko G.V., Eremin O.G., Timukhin Ie.V., Meshkova S.B., Stoyanov A.O., Doga P.G., Dyshleva L.F. **Europium fluorides nanostructures in saline systems: synthesis and spectral properties** // Nanotekhnika.– 2014.– No3.– P.48-53.
3. Zinchenko V.F. Optical properties and ion-electron conductivity of chalcospinels // Ukr.Khim. Zhurnal.–1998.– V.64, No4.–P.89-93.
4. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.O., Meshkova S.B., Topilova Z.M. Synthesis and luminescence of EuX (X – S, Se) nanostructures in the saline systems // Rasplavy.– 2013. – No6.–P.35-41.
5. Korshunov B.G., Safronov V.V. Halide systems.– M.: Metallurgiiia, 1984 –304 p.
6. Zinchenko V.F., Eremin O.G., Teterin G.A., Shelikhina E.I., Antonovich V.P., Kovalevskaia I.P. Solubility and interaction research of chalcogenides in molten potassium chloride // Rasplavy.–1995.–No5.–P.44-47.
7. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.O., Meshkova S.B., Chygrynov V.E. Spectroscopic research of interaction of complex chalcogenides EuIn₂S₄ and EuIn₂Se₄ with saline melt NaCl-KCl // Ukr.Khim. Zhurnal.– 2012.–V.78, No11.–P.26-30.
8. Dorenbos P. Energy of the first 4f⁷-4f⁶5d transition of Eu²⁺ in inorganic compounds // J.Luminescence.–2003.– V. 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)
9. Burgina E.D., Ponomareva V.G., Baltakhinov V.P., Kostrovskii V.G. Spectroscopic research of the structure and proton conductivity mechanism of CsHSO₄ and composites CsHSO₄/SiO₂ // Zhurn. Structurnoi Khimii.– 2005.– V.46, No4.– P.630-640. <http://dx.doi.org/10.1007/s10947-006-0178-y>
10. Nakamoto K. Handbook of Vibrational Spectroscopy / Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.– John Wiley & Sons, Ltd, 2006.– P.1872.