

УДК 544.6/621.039.542.4

В.Ф.Зинченко, С.А.Павлинчук, С.Б.Мешкова, В.Э.Чигринов

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЖНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ EuIn_2S_4 И EuIn_2Se_4 С СОЛЕВЫМ РАСПЛАВОМ NaCl—KCl

Кристаллизацией растворов–расплавов EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 в системе NaCl—KCl эквимольного состава получены плавы и изучены оптические свойства. Установлен факт радикального преобразования ИК-спектров сложных халькогенидов европия (II) после обработки в солевых расплавах, что указывает на глубокое взаимодействие с протеканием обменных реакций. Эти системы, в отличие от исходных сложных халькогенидов, проявляют высокоинтенсивную люминесценцию в спектральной области 430–450 нм благодаря $5d-4f$ электронным переходам в ионах Eu^{2+} .

ВВЕДЕНИЕ. Наноструктуры халькогенидов металлов (CdS , CdSe , PbS и др.) в виде квантовых точек находят широкое применение в качестве материалов для лазеров, светодиодов, солнечных батарей, биометок и в других областях техники [1, 2]. Как правило, их получают в водных и неводных системах с участием стабилизаторов различной природы.

В последнее время нами открыто явление высокоинтенсивной голубой люминесценции наночастиц EuF_2 в солевых плавах системы NaCl—KCl эквимольного состава [3, 4]. Солевые плавы с участием других соединений европия (II) как наноструктурных систем до сих пор не исследованы. Бинарные халькогениды состава EuX ($X - \text{S}, \text{Se}$) характеризуются нестабильностью валентного состояния и стехиометрии, из-за чего они практически непрозрачны в видимом диапазоне: EuS обладает почти черной, а EuSe — черно-красной окраской. В то же время валентное состояние Eu(II) стабилизируется в сложных халькогенидах типа халькошпинелей EuM_2X_4 ($M - \text{Ga}, \text{In}$; $X - \text{S}, \text{Se}$) [5]. В качестве исходных веществ взяты соединения EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 , синтезированные из элементарных веществ в двухзонном реакторе [6].

Цель настоящей работы — изучение оптических свойств наноструктур, полученных кристаллизацией растворов–расплавов халькошпинелей европия (II) в NaCl—KCl эквимольного состава.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Халькошпинели EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 обладают характерной для многих соединений европия (II) желтой (для второго из них — темно-желтой) окраской. Первое

из них кристаллизуется в ромбической сингонии (структура типа EuGa_2S_4) с параметрами решетки: $a = 20.791$, $b = 21.041$, $c = 13.018$ Å, $\angle\alpha = \angle\beta = \angle\gamma = 90^\circ$. Данные о структуре EuIn_2Se_4 не установлены, однако есть основания отнести ее к кубической сингонии (возможно, с некоторым искажением). Результаты РФА подтвержаются данными ИК-спектроскопии (рис. 1).

В системе NaCl—KCl наблюдается образование непрерывных твердых растворов с минимумом при $T = 667 \pm 5$ °C и эквимольном составе (50.0 ± 0.5 % мол.). При понижении температуры происходит синтектоидный распад твердых растворов на отдельные фазы. Это приводит к образованию смеси ультрамикроскопических кристаллов NaCl и KCl ; этот процесс должен способствовать наноструктурированию в данной системе. Механизм образования наночастиц в солевом плаве в общих чертах представляется следующим образом. Растворяемое вещество (в данном случае халькогенид европия) начинает после плавления соли переходить в расплав, причем растворимость, очевидно, возрастает с повышением температуры. При понижении температуры наступает перенасыщение раствора–расплава, что вызывает множественную кристаллизацию растворенного вещества с образованием наночастиц, формирование которых приобретает лавинообразный характер в точке кристаллизации расплава, дальнейшее охлаждение которого препятствует их последующему росту. В твердом состоянии диффузионные процессы значительно замедляются, благодаря чему образовавшиеся наночастицы запасают значительное количество энергии.

В соответствии с предложенной нами кон-

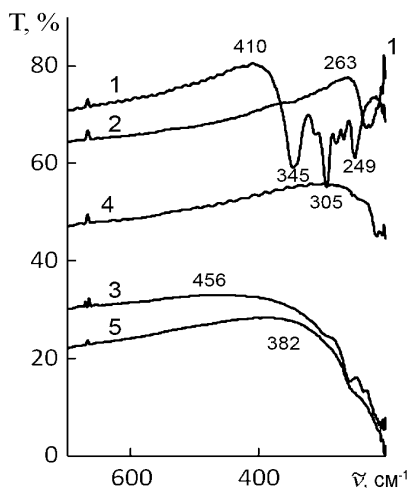
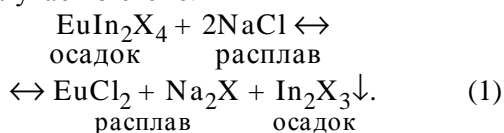
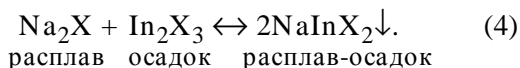
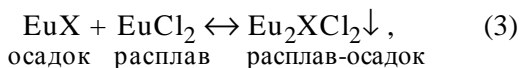
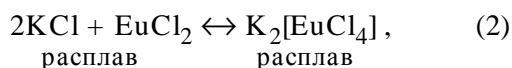


Рис. 1. ИК-спектры пропускания исходных веществ: 1 – EuIn_2S_4 ; 2 – EuIn_2Se_4 ; 3 – NaCl ; 4 – KCl ; 5 – NaCl-KCl (50 % мол.).

цепцией [7, 8] процесс растворения соединения, не имеющего общих с солевой системой ионов, сопряжен с обменной реакцией растворяемого вещества с солевым расплавом, в данном случае по схеме:



Успешность реакции двойного ионного обмена, зависящая от величины изменения свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{r,T}^0$), собственно, и определяет величину растворимости. Дополнительными процессами к двойному ионному обмену являются реакции комплексообразования между компонентами солевого расплава, исходным растворяемым веществом и продуктами реакции (1):



Реакция (2) целиком протекает в солевом расплаве и поэтому способствует повышению растворимости (то есть содержания ионов Eu^{2+}) в солевом расплаве. В то же время реакции (3), (4)

протекают с участием твердых фаз и, напротив, должны выводить ионы X^{2-} из расплава. Таким образом, растворение EuIn_2X_4 в солевом расплаве является не вполне конгруэнтным. Действительно, в процессе растворения солевой расплав должен обедняться ионами Na^+ и обогащаться ионами Eu^{2+} , а донная часть — обогащаться ионами Na^+ и халькогенидом индия. Этот факт экспериментально подтвержден нами ранее [9] на примере растворимости значительного числа бинарных и сложных халькогенидов в расплаве KCl . К сожалению, отсутствие необходимых термодинамических данных для реакций (2)—(5) не позволяет произвести полный расчет растворимости халькошпинелей европия (II) в солевом расплаве NaCl-KCl , однако ее величина вряд ли превышает значения 10^{-1} – 1.0 % мол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходные соединения европия (EuIn_2S_4 , EuIn_2Se_4), солевые системы (NaCl-KCl , а также NaCl и KCl) и продукты их взаимодействия (растворения) исследованы методами ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии. ИК-спектры образцов, запрессованных в матрицу CsI высокой чистоты, записывали в диапазоне волновых чисел 4000 – 200 cm^{-1} на Фурье-спектрофотометре Frontier Perkin-Elmer. В дальнейшем ИК-спектральные зависимости представляли в диапазоне 700 – 200 cm^{-1} , в котором проявляются полосы собственных решеточных колебаний халькогенидов и хлоридов металлов.

Спектры люминесценции порошков записывали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ-79 в области 400 – 600 нм. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя УФ-излучение ($\lambda = 365$ нм) светофильтром УФС-2.

В качестве исходной солевой системы взят образец NaCl-KCl эквимольного состава (50 % мол., $T_{\text{пл}} = 670$ °С), полученный сплавлением NaCl и KCl квалификации ос.ч. Плавы EuIn_2X_4 в NaCl-KCl получали, смешивая компоненты шихты в массовом соотношении 1:20, сплавлением при 700 °С в среде гелия в течение 2 ч и последующим охлаждением в режиме выключенной печи. После охлаждения плав разделяли на верхнюю („расплав“) и донную („осадок“) части и проводили спектроскопические исследования.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исход-

ных веществ (для сопоставления приведены также спектры компонентов системы NaCl—KCl. Как следует из представленных на рис. 1 (кривые 1, 2) данных, граница области пропускания EuIn_2S_4 заметно сдвинута в коротковолновый диапазон по сравнению с таковой для EuIn_2Se_4 . Кроме того, полоса поглощения первого из указанных соединений состоит из нескольких (6—7) пиков, в отличие от полосы, состоящей из единственного пика, в случае EuIn_2Se_4 . Этот факт служит косвенным свидетельством в пользу высокосимметричной (кубической) структуры последнего.

Аналогичным образом для NaCl характерен гипсохромный сдвиг по сравнению с KCl границы области пропускания, а NaCl—KCl занимает в этом плане промежуточное положение (рис. 1, кривые 3—5). Обращает на себя внимание низкий уровень пропускания образца системы NaCl—KCl в целом и по сравнению с исходными компонентами. Причина этого явления пока остается невыясненной.

Уровень пропускания плавлен EuIn_2X_4 в NaCl—KCl значительно выше по сравнению с исходной солевой системой, что, возможно, связано с более крупными размерами кристаллов (рис. 2, кривые 1а, 1б). В то же время характерные для EuIn_2X_4 полосы поглощения отсутствуют — как в случае верхней, так и для дон-

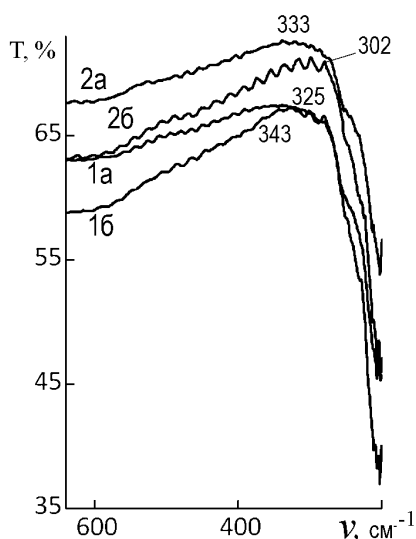
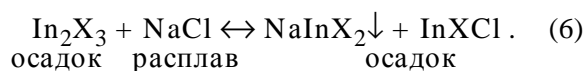
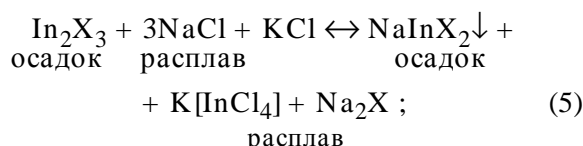


Рис. 2. ИК-спектры пропускания образцов верхней (а) и донной (б) частей застывших плавлен сложных халькогенидов в NaCl—KCl: 1 — EuIn_2S_4 ; 2 — EuIn_2Se_4 .

ной частей плава. Если в первом случае это может быть объяснено низкой концентрацией растворенного вещества, то для донной части такое объяснение неприемлемо. Скорее всего, этот факт является результатом разрушения (полного — в расплаве и с поверхности — в осадке) структур растворимых веществ в результате взаимодействия с соевым расплавом (см. схему (1)). Как следует из уравнений (2)—(4), в расплаве происходит „вымывание” ионов Na^+ и увеличение содержания ионов K^+ , а также появление значительных по размеру „тяжелых” ионов Eu^{2+} . Все это должно приводить к длинноволновому сдвигу границы области пропускания по сравнению с NaCl—KCl, что и наблюдается в действительности. Появление дополнительных, размытых полос в области $550\text{—}650\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах плавлен, возможно, обусловлено колебаниями связей In—Cl, появляющихся в результате дополнительных реакций в расплаве:



В целом положение границы области пропускания плава EuIn_2S_4 в NaCl—KCl находится в более коротковолновом диапазоне по сравнению с таковой для плава EuIn_2Se_4 (рис. 2, кривые 2а, 2б). Это отчасти связано с относительным положением границ областей пропускания как исходных сложных халькогенидов, так и образующихся при застывании солевого расплава бинарных халькогенидов европия (II). С другой стороны, этот факт может быть отображением более интенсивного взаимодействия с соевым расплавом EuIn_2Se_4 по сравнению с EuIn_2S_4 и, соответственно, более сильного изменения состава солевой системы в пользу KCl и EuCl_2 в первом случае.

Сложные халькогениды европия (II) состава EuIn_2X_4 в исходном состоянии проявляют слабую люминесценцию в области около 600 нм, что соответствует развиваемым автором [10] представлениям. После термообработки в соевом расплаве NaCl—KCl образцы как верхней, так и донной частей плава приобретают способность

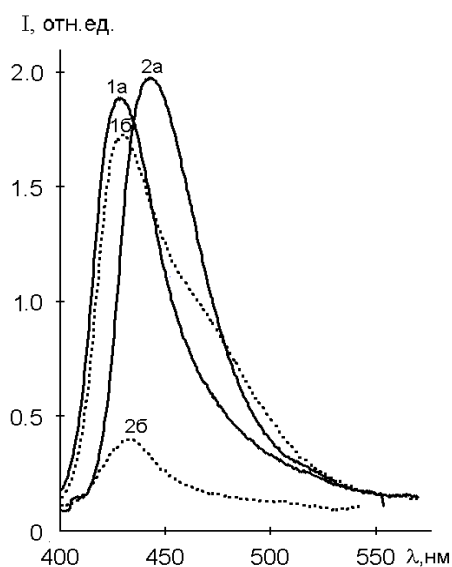


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов верхней (а) и донной (б) частей застывших плавов сложных халькогенидов в NaCl—KCl: 1 – EuIn_2S_4 ; 2 – EuIn_2Se_4 . Щели диафрагм спектрометра 0.02—0.02.

к высокоинтенсивной люминесценции в синей области спектра (рис. 3), что является косвенным признаком наноструктурирования. Интересно, что интенсивность люминесценции плава EuIn_2S_4 в донной части даже несколько выше таковой для верхней части плава (рис. 3, кривые 1а, 1б). При этом для донной части проявляется заметное плечо в длинноволновой области ($\lambda_{\text{макс}}=460\text{—}470$ нм), природа которого пока не вполне ясна. Спектры люминесценции плавов EuIn_2Se_4 (рис. 3, кривые 2а, 2б) весьма отличаются от таковых для сульфидного аналога. Так, максимум полосы верхней части плава несколько сдвинут в длинноволновый диапазон (445—450 нм); этого не наблюдается для донной части ($\lambda_{\text{макс}} \sim 430$ нм), интенсивность люминесценции которой намного ниже таковой для „расплава”. Возможно, все приведенные выше особенности связаны с различной способностью халькогенидов к смачиванию солевым расплавом и, соответственно, его захватыванию в процессе кристаллизации.

В целом спектры люминесценции как будто бы подтверждают предположение о более выраженном взаимодействии с солевым расплавом (а значит, более высокой растворимости в нем)

именно EuIn_2Se_4 , а не EuIn_2S_4 (как можно было бы ожидать). Однако эти рассуждения нуждаются в прямых количественных экспериментах по определению состава плавов. Нельзя также исключать и влияние кинетических факторов (скорость охлаждения и кристаллизации) на состав и структуру плава.

К сожалению, рентгеноструктурный анализ плавов, который мог бы внести некоторую ясность в этот вопрос, указывает на рентgenoаморфность продуктов взаимодействия халькогенидов с солевым расплавом (обнаружены лишь NaCl и KCl несколько искаженной структуры).

ВЫВОДЫ. Таким образом, установлен факт глубокого взаимодействия при растворении EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 в солевом расплаве NaCl—KCl эквимолярного состава при 700°C . На ИК-спектрах застывших плавов отсутствуют полосы, соответствующие исходным соединениям, а границы области их пропускания сдвинуты в длинноволновый диапазон относительно NaCl—KCl. Показана возможность формирования в застывших плавах наноструктур, которые проявляют высокоинтенсивную люминесценцию в синей области (430—450 нм) спектра благодаря $5d\text{—}4f$ переходам в ионах Eu^{2+} .

РЕЗЮМЕ. Шляхом кристалізації розчинів–розтопів EuIn_2S_4 і EuIn_2Se_4 у системі NaCl—KCl еквімолярного складу отримано плави та вивчено їх оптичні властивості. Встановлено факт радикального перетворення ІЧ-спектрів складних халькогенідів Європію (II) після обробки в сольових розтопах, що вказує на глибоку взаємодію із перебігом обмінних реакцій. Ці системи, на відміну від вихідних складних халькогенідів, проявляють високоінтенсивну люмінесценцію в спектральній області 430—450 нм завдяки $5d\text{—}4f$ електронним переходам в іонах Eu^{2+} .

SUMMARY. By crystallization of molten solutions of EuIn_2S_4 and EuIn_2Se_4 in system NaCl—KCl of equimolar composition, frozen melts are received and their optical properties are studied. Fact of radical transformation of IR spectra of complex europium (II) chalcogenides after processing in saline melts, that specifies deep interaction with course of exchange reactions, is established. These systems, unlike initial complex chalcogenides, reveal high-intensity luminescence in the spectral field of 430—450 nm owing to $5d\text{—}4f$ electronic transitions in Eu^{2+} ions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибачев В. // Компоненты и технологии. -2009. -№ 9. -С. 127—130.
2. Пул. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. под ред. Ю.И.Головина. -4-е изд. -М.: Техносфера, 2009.
3. Зінченко В.Ф., Стамікосто О.В., Тарасенко С.О. та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. -2006. -7, № 3. -С. 495—500.
4. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Омельчук А.О., Дев'яткін С.В. // Наук. вісн. Чернівецьк. ун-ту. -2008. -Вип. 399—400. Хімія. -С. 134—136.
5. Зінченко В.Ф. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 4. -С. 89—93.
6. Zinchenko V. // Functional Materials. -2000. -7, № 2. -P. 353—355.
7. Зінченко В.Ф., Стоянова И.В., Стамікосто Е.В. и др. // Расплавы. -2008. -№ 1. -С. 36—43.
8. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В. та ін. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 2. -С. 71—74.
9. Зінченко В.Ф., Еремін О.Г., Тетерин Г.А. и др. // Расплавы. -1995. -№ 5. -С. 44—47.
10. Dorenbos P. // J. Luminescence. -2003. -104. -P. 239—260.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 30.05.2012