

В.Ф.Зінченко, С.О.Тарасенко, Є.В.Тімухін, С.Б.Мешкова, П.Г.Дога

ВПЛИВ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ ВаF₂—MgF₂, ДОПОВАНОЇ Eu²⁺ ТА Eu³⁺, НА ЇЇ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ *

Досліджено вплив взаємодії на характер люмінесценції системи ВаF₂—MgF₂. Вихідні складні сполуки виявляють слабку люмінесценцію у діапазоні 425—440 нм, що пов'язано з наявністю екситонних рівнів. Натомість для зразків системи, допованих Eu²⁺ та Eu³⁺, у тому ж блакитному діапазоні спектру є характерною високоінтенсивна люмінесценція завдяки 5d → 4f-електронним переходам у Eu²⁺. Слабка ж люмінесценція в червоному діапазоні спектру (570—620 нм) завдячує своїй появі 4f → 4f-електронним переходам у Eu³⁺. Обговорено з позицій кислотності — основності вплив складу системи на стабілізацію валентних станів Eu²⁺ та Eu³⁺.

ВСТУП. Фториди металів є основою важливої групи матеріалів для оптики ультрафіолетового та середнього ІЧ-діапазонів спектру, в тому числі для нанесення тонкоплівкових покриттів з низьким показником заломлення [1]. Індивідуальні фториди мають серйозні недоліки, пов'язані з достатньо високою гігроскопічністю (подекуди — й розчинністю) і, як наслідок, схильністю до гідролізу з утворенням оксигенвмісних домішок. Метод люмінесценції виявився досить ефективним для встановлення структурних особливостей складних фторидів залежно від способу синтезу. Складні фториди барію—магнію, доповані европієм, запропоновано до застосування як основи люмінофорів для ламп та рентгенівських екранів ще наприкінці 70-х років минулого сторіччя [2]. Детально механізм люмінесценції Eu²⁺ у бінарних (MgF₂) та складних фторидах було досліджено у дещо пізніших роботах [3—6]. Стосовно фазового складу та характеру взаємодії в літературі наводяться досить суперечливі відомості [7—9], хоча щодо існування сполуки ВаMgF₄ сумнівів практично немає.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості вихідних реагентів використано ВаF₂ та MgF₂ високої чистоти виробництва СНВП „Нові матеріали і технології” (Одеса). За вмістом домішок важких металів вказані реактиви відповідали кваліфікації ос.ч. Вміст оксигенвмісних домішок у формі оксидів, гідроксидів, оксофторидів, карбонатів не нормувався. Зразки системи ВаF₂ —

MgF₂, що відповідали складам Ва₂MgF₆, ВаMgF₄, Ва₂Mg₃F₁₀ та ВаMg₂F₆, одержували твердофазним синтезом при температурі 800 °С в атмосфері гелію із застосуванням посудин з кварцевого скла. Допування зразків складних фторидів барію—магнію проводили, уводячи до них EuF₂ (1 та в деяких випадках 2 % мас.) і EuF₃ (1 % мас.). Фториди европію синтезували за методиками, детально описаними в роботі [10].

Синтезовані фториди ідентифікували методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри пропускання в області 4000—400 см⁻¹ записували на спектрометрі Shimadzu FT IR 8400S з Фур'є-перетворенням. Для запису спектра зразки подрібнювали, змішували та запресовували з попередньо прожареним КВг кваліфікації ч.д.а. у співвідношенні 1:20.

Люмінесцентні дослідження проводили за допомогою дифракційного спектрометра СДЛ-1 з фотопомножувачем ФЭУ-79 в області 390—670 нм. Люмінесценцію збуджували ртутною лампою ДРШ-250, виокремлюючи УФ-випромінювання світлофільтром УФС-2. Необхідну лінію (λ₃₆ = 365 нм) зі спектру випромінювання цього джерела виокремлювали за допомогою світлофільтра УФС-2, приймачем слугував фотопомножувач ФЭУ-39А. Спектри люмінесценції Eu²⁺ (у діапазоні 390—520 нм) та Eu³⁺ (570—670 нм) вимірювали зі щільностями діафрагми 0.01—0.02 та 0.1—0.2 відповідно, причому значення останніх підбирали експериментальним шляхом.

* Роботу виконано за рахунок бюджетних коштів, наданих як грант Президента України, для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2011 рік (GP/F32/051).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Складні фториди системи ВаF₂—MgF₂ самі по собі виявляють вельми слабку люмінесценцію у блакитному діапазоні спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 425\text{—}440$ нм), хоча індивідуальні фториди (ВаF₂, MgF₂) майже не люмінесціюють. Можливо, це є відображенням наявності дефектів за киснем (екситонів) у кристалічній ґратці, які виникають через видалення кристалізаційної води. Слід зазначити, що мінімальною інтенсивністю володіють зразки складу ВаMgF₄ (таблиця). Вихідні фториди Європію — EuF₂ та EuF₃ — виявляють характерну люмінесценцію у блакитній (дуже слабка) та червоній областях спектру, що обумовлена $5d \rightarrow 4f$ - та $4f \rightarrow 4f$ -переходами у йонах Eu²⁺ та Eu³⁺ відповідно.

Допування складних фторидів барію—магнію йонами Eu²⁺ та Eu³⁺ приводить до суттєвої зміни оптичних властивостей, особливо люмінесценції. Характер ІЧ-спектрів поглинання допо-

Положення та інтенсивність люмінесценції в максимумах смуг для зразків системи ВаF₂—MgF₂, допованих Eu²⁺ та Eu³⁺.

Зразок	Eu ²⁺		Eu ³⁺	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	I, відн. од.	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	I, відн. од.
Ba ₂ MgF ₆	430–431	119	—	—
BaMgF ₄	436–440	43	—	—
Ba ₂ Mg ₃ F ₁₀	425–430	152	—	—
BaMg ₂ F ₆	425–427	252	—	—
EuF ₂	428	26	—	—
Ba ₂ MgF ₆ :Eu ²⁺ (1 % мас.)	426–428	5200	590 613	13 3
Ba ₂ MgF ₆ :Eu ²⁺ (2 % мас.)	426–428	3640	590 612	25 6
Ba ₂ MgF ₆ :Eu ³⁺ (1 % мас.)	428	3900	590 610	24 4
BaMgF ₄ :Eu ²⁺ (1 % мас.)	426–430	18200	610	3
BaMgF ₄ :Eu ²⁺ (2 % мас.)	425	9100	590	4
BaMgF ₄ :Eu ³⁺ (1 % мас.)	428	9880	585	14
Ba ₂ Mg ₃ F ₁₀ :Eu ²⁺ (1 % мас.)	428	16510	610	11
Ba ₂ Mg ₃ F ₁₀ :Eu ³⁺ (1 % мас.)	424–428	10400	610	1
BaMg ₂ F ₆ :Eu ²⁺ (1 % мас.)	425	7670	610	1
BaMg ₂ F ₆ :Eu ³⁺ (1 % мас.)	425	7540	610	3

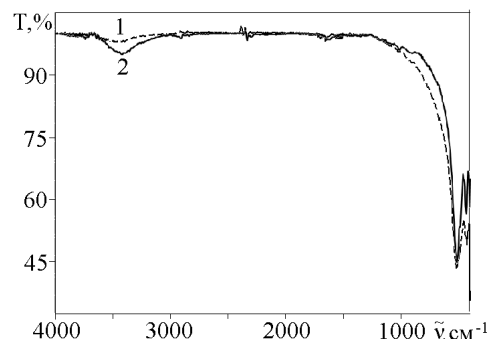


Рис. 1. ІЧ-спектри пропускання ВаMgF₄: 1 — вихідна сполука; 2 — ВаMgF₄:Eu²⁺ (1 % мас.).

ваних зразків свідчить про суттєве зростання в них вмісту кристалізаційної води: інтенсивність смуги валентних коливань Н–О–Н (в області 3200—3700 см⁻¹) у випадку ВаMgF₄:Eu²⁺ зростає майже у 3 рази порівняно з вихідним зразком. Натомість інтенсивність смуги власних коливань ґратки Mg–F помітно зменшується, а також дещо змінюється характер піків (рис. 1). Останнє, можливо, пов'язано з певним внеском зв'язків Eu–F, звідки можна зробити висновок про вплив допуючих йонів на структуру фторидів.

Усі леговані йонами Eu²⁺ та Eu³⁺ зразки виявляють інтенсивну люмінесценцію в області 425—430 нм, зумовлену $5d \rightarrow 4f$ -електронними переходами (Eu²⁺), а також слабку люмінесценцію завдяки $4f \rightarrow 4f$ -переходам (Eu³⁺). Зростання вмісту Eu²⁺ з 1 до 2 % мас. призводить до помітного (майже у два рази) зменшення інтенсивності люмінесценції (таблиця), обумовленого, скоріш за все, концентраційним гасінням аналогічно тому, як повідомляється у роботі [6]. Найвищого рівня люмінесценцію Eu²⁺ виявлено у зразку складу ВаMgF₄; при збільшенні вмісту ВаF₂ і MgF₂ у складних фторидах блакитна люмінесценція помітно послаблюється (рис. 2, а).

Що стосується люмінесценції йонів Eu³⁺ у червоній області (смуги переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ з максимумом при 585—590 нм та $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ з максимумом при 610—612 нм), вона проявляє

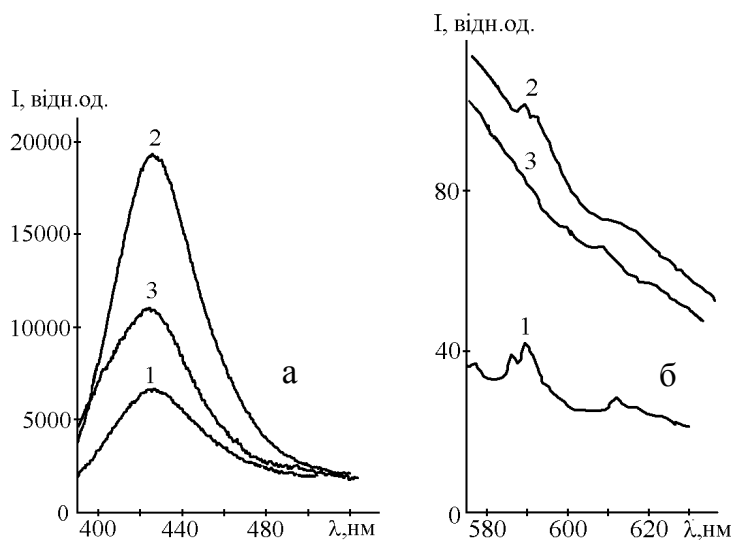
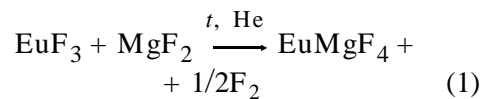


Рис. 2. Спектри люмінесценції зразків системи $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$, допованих EuF_2 (1 % мас.) у діапазонах випромінювання Eu^{2+} (а), щільності 0.01—0.02 та Eu^{3+} (б), щільності 0.1—0.2: 1 — $\text{Ba}_2\text{MgF}_6\text{:Eu}^{2+}$; 2 — $\text{BaMgF}_4\text{:Eu}^{2+}$; 3 — $\text{BaMg}_2\text{F}_6\text{:Eu}^{2+}$.

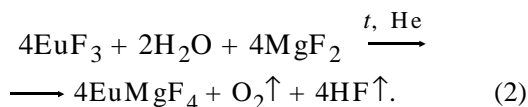
певну залежність як від типу та вмісту допуючої домішки, так і від складу фторидної матриці. Як і слід було очікувати, уведення йонів Eu^{3+} приводить до більш інтенсивної люмінесценції у червоній області та слабшої люмінесценції у блакитній області, ніж уведення йонів Eu^{2+} тієї ж концентрації (1 % мас.). Цікавим є той факт, що ефект від уведення 1 % мас. Eu^{3+} є приблизно таким же, як й завдяки допуванню 2 % мас. Eu^{2+} . Найбільш інтенсивною червона люмінесценція виявляється у фториді складу Ba_2MgF_6 ; при подальшому ж зростанні вмісту MgF_2 у складному фториді її інтенсивність падає до майже нульових значень (на достатньо високому тлі від люмінесценції Eu^{2+}). При цьому відбувається певний перерозподіл між інтенсивностями смуг при 585—590 та 610—612 нм. Так, для зразка складу Ba_2MgF_6 перша смуга є значно інтенсивнішою за другу, що є характерним для кристалічних ґраток. При переході до зразків з більшим вмістом MgF_2 інтенсивність першої смуги помітно падає і, нарешті, стає слабшою, ніж інтенсивність другої (рис. 2, б).

Звичайно, виникають питання щодо природи люмінесценції у тому чи іншому діапазоні спектру при допуванні певним йоном (Eu^{2+} або Eu^{3+}). Дійсно, якщо висвічування Eu^{2+} у блакитному або Eu^{3+} у червоному діапазоні спектру є

цілком передбачуваним, то зворотна картина, безумовно, потребує пояснень. Як є загальновідомо, валентний стан європію у сполуках є досить лабільним і, залежно від зовнішніх чинників (склад атмосфери, наявність в ній окиснювачів або відновників) та складу й структури матриці, може набувати значень Eu^{2+} або Eu^{3+} . Так, стабілізації стану Eu^{2+} сприяє термообробка у вакуумі або відновній чи інертній атмосфері, а також наявність кислотної матриці (у даному випадку — йонів Mg^{2+}). За цих умов має відбуватися часткове відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} за схемами:



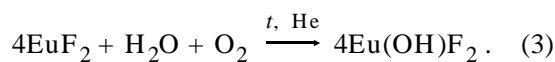
або за наявності сорбованої води:



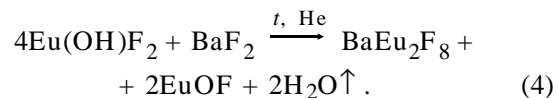
Зазначені процеси у даному випадку, скоріш за все, найуспішніше відбуваються у складному фториді BaMg_2F_6 . Спостережуваний насправді зсув максимальної інтенсивності блакитної люмінесценції у бік іншої сполуки, а саме, $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$, ймовірно, пов'язаний зі впливом структурного фактору.

Натомість стабілізації валентного стану Eu^{3+} має сприяти більш лужне середовище у сполуці Ba_2MgF_6 , що дійсно має місце, принаймні з точки зору інтенсивності червоної люмінесценції.

Звичайно, обробка на відкритому повітрі має дестабілізувати валентний стан Eu^{2+} через реакцію:



Цьому має сприяти достатньо лужна матриця у разі сполуки Ba_2MgF_6 завдяки взаємодії за схемою:



Отже, взаємодія у системі $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ з утворенням складних сполук суттєво впливає на характер люмінесценції домішок Eu^{2+} та Eu^{3+} .

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние взаимодействия на характер люминесценции системы $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$. Исходные сложные соединения обнаруживают слабую люминесценцию в диапазоне 425—440 нм, связанную с наличием экситонных уровней. Вместе с тем для образцов этой системы, допированной Eu^{2+} и Eu^{3+} , характерна в том же голубом диапазоне спектра высокоинтенсивная люминесценция, обусловленная $5d \rightarrow 4f$ -электронными переходами в Eu^{2+} . Слабая люминесценция в красном диапазоне спектра (570—620 нм) связана с $4f \rightarrow 4f$ -электронными переходами в Eu^{3+} . Обсуждено с позиций кислотности — основности влияние состава системы на стабилизацию валентных состояний Eu^{2+} и Eu^{3+} .

SUMMARY. Influence of interaction on luminescence character of system $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ is studied. Initial complex compounds reveal a weak luminescence in a range of 425—440 nm, connected with presence of exciton levels. At the same time the samples of system, doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} in the same blue range of a spectrum are characterised by a high-intensity luminescence owing to $5d \rightarrow 4f$ -electronic transitions in Eu^{2+} . A weak luminescence in a red range of a spectrum (570—620 nm) is caused by the occurrence of $4f \rightarrow 4f$ -electronic transitions in Eu^{3+} . Influence of structure of system from posi-

tions of acidity — basicity on stabilization of valence states Eu^{2+} and Eu^{3+} is discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Окатов М.А., Антонов Э.А. и др.* Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А.Окатова. -2-е изд., перераб.и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
2. *Pat. 4,112,328 U.S. Int.Cl. C09K 11/46.* -Publ. 05.09.1978.
3. *Banks E., Nakajima S., Shone M.* // J. Electrochem. Soc. -1980. -**127**, № 10. -P. 2234—2239.
4. *Lizzo S., Velders A.H., Meijerink A. et al.* // J. Lumines. -1996. -**65**. -P. 303—311.
5. *Kerbe W., Weil M., Kubel F., Hagemann H.* // Mater. Res. Bull. -2004. -**39**. -P. 343—355.
6. *Ying-Liang Liu, Chun-Shan Shi* // Ibid. -2000. -**35**. -P. 689—694.
7. *Кориунов Б.Г., Сафонов В.В.* Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Металлургия, 1991.
8. *Shimamura K., Encarnacion G. Villora, Muramatsu K., Ichinose N.* // J. Crystal Growth. -2005. -**275**. -P. 128—134.
9. *Gingl F.* // Z. anorg. allg. Chem. -1997. -**623**. -P. 705—709.
10. *Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Ефреюшина Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.

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

Надійшла 27.10.2011

УДК 541.16:539.213

Г.С.Гуныко, Д.П.Савицкий, Ю.Н.Большух, Г.П.Приходько

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК *

Изнучены реологические свойства и процессы структурообразования в дисперсных системах на основе толуольного раствора полистирола и многослойных углеродных нанотрубок — исходных и модифицированных HCl , NH_4OH , $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$. Установлено влияние природы граничных слоев нанотрубок на их распределение в дисперсионной среде. Выявлена аномалия вязкости в дисперсиях полистирола, наполненного нанотрубками, модифицированными винилтриэтоксисиланом.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое применение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве наполнителей полимеров направлено на получение ма-

териалов с полезными механическими, тепловыми, электрическими и другими свойствами [1—3]. Однако синтез композиционных материалов, на-

* Работа выполнена при частичном финансировании от FP7 Marie Curie Actions People Project “Hybrid nanocomposites and their applications – Compositum”, Grant Agreement Number PIRSES-GA-2008-230790.