

УДК 535.378

Триболюминесценция сульфатов лантанидов

© А.А. Тухбатуллин, М.Р. Муфтахутдинов, Г.Л. Шарипов

Изучена люминесценция кристаллов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) при механодеструкции. В спектрах триболюминесценции всех солей наблюдаются две компоненты: газовая (эмиттер N_2) и твердотельная (эмиттер Ln^{3+}). Показано, что переизлучение азотной компоненты ионами Ln^{3+} не является основным источником твердотельной компоненты, так как она наблюдается для ионов, которые не поглощают излучение N_2 : Ce^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} . В качестве единого источника возбуждения Ln^{3+} и молекул N_2 , адсорбированных кристаллами и десорбируемых после возбуждения, предложена электролюминесценция по типу, характерному для кристаллофосфоров с примесными центрами.

Ключевые слова: триболюминесценция, сульфаты лантанидов, радиолюминесценция, фотолюминесценция.

Введение. Явление триболюминесценции (ТЛ) – свечения, возникающего при деструкции кристаллов ряда веществ, используется для разработки сенсоров разрушения конструкционных материалов. В настоящее время установлено, что в спектрах ТЛ можно наблюдать, по отдельности или совместно, две компоненты: газовую азотную – свечение в УФ области, состоящее из линий молекулярного азота, и твердотельную. Спектр второй компоненты близок или совпадает со спектром фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов [1]. Полагают, что природа азотной компоненты электроразрядная, и она возникает вследствие разделения зарядов на стенках при образовании микротрещин в кристаллах или между поверхностью кристалла и контактирующей с ней поверхностью, которая механически воздействует на кристалл. Между разноименно заряженными поверхностями возможен пробой газовой фазы. Четких представлений о механизме появления твердотельной компоненты не существует. По одной из гипотез, обсуждаемых в литературе, люминесценция самих кристаллов возникает в результате поглощения УФ излучения азота [2]. Дру-

гой возможный путь возбуждения свечения кристалла – бомбардировка его поверхности электронами, ускоренными в электрическом поле между разноименно заряженными поверхностями [3]. Выбор в пользу двух последних механизмов до настоящего времени был неочевиден.

С целью выявления основных механизмов ТЛ перспективным представляется изучение свечения при деструкции солей лантанидов как хорошей модельной системы для выяснения закономерностей образования и дезактивации электронно-возбужденных состояний в гетерогенных системах. В частности, особо предпочтительным для изучения механизмов возбуждения твердотельной компоненты ТЛ является спектроскопическое исследование ТЛ сульфатов лантанидов, обладающих высокими выходами свечения [4]. Это и стало основной задачей настоящей работы. Кроме того, наряду с изучением спектров ТЛ, в ней проведен также сравнительный анализ спектров, полученных при других видах возбуждения свечения кристаллов или растворов сульфатов лантанидов (фото-, радио-, сонолюминесценции [5–7]).

ТУХБАТУЛЛИН Адис Анисович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа РАН, e-mail: adis0501@mail.ru
МУФТАХУТДИНОВ Марс Рафисович, Институт нефтехимии и катализа РАН, e-mail: marson5@rambler.ru
ШАРИПОВ Глюс Лябибович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа РАН, e-mail: glus@anrb.ru

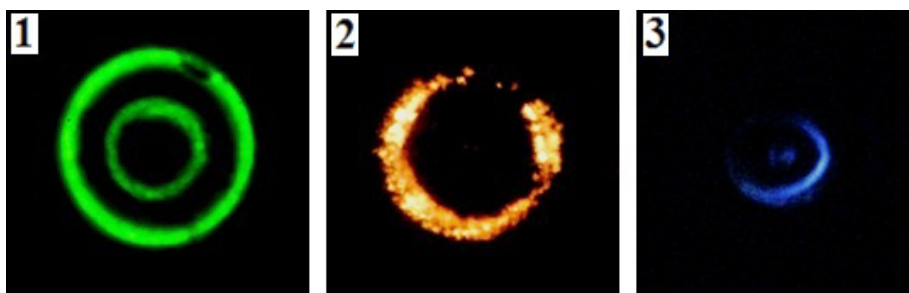


Рис. 1. Фотографии триболюминесценции сульфатов: тербия – 1, европия – 2, церия – 3

Экспериментальная часть. В работе исследовались кристаллогидраты сульфатов лантанидов марки хч: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Навеску кристаллов 100–150 мг помещали в стальную цилиндрическую кювету диаметром 25 мм, объемом 20 мл, с кварцевым окошком на дне. Для возбуждения ТЛ использовали 4-х лепестковую мешалку, изготовленную из фторопластовой трубки, которая приводилась во вращение электродвигателем (1000 об/мин). Мешалка растирала кристаллы по дну кюветы.

Спектры ТЛ регистрировали при растирании кристаллов на воздухе. Для записи спектров ТЛ, ФЛ и радиолюминесценции (РЛ) использовали спектрофлуориметр Aminco-Bowman J4-8202, $\Delta\lambda = 6\text{--}12$ нм или спектрофлуориметр на базе монохроматора МДР-23, $\Delta\lambda = 3\text{--}4$ нм. Детектором светового потока являлся фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R3896. Радиолюминесценцию кристаллов возбуждали при помощи микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода при напряжении до 45 кВ. Фотографии ТЛ получены цифровой зеркальной фотокамерой Nikon D3000 с выдержкой от 5 до 20 с при

светочувствительности 600–1000 единиц ISO (объектив AF-S NIKKOR 18-55 мм f/1:3,5-5,6 G, матрица ПЗС формата DX с разрешением 10,2 мегапикселя). Для фотографирования была сконструирована светонепроницаемая камера.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены фотографии свечения, возникающего при механическом воздействии на кристаллы сульфатов тербия, церия и европия. Для соли церия основная интенсивность свечения сосредоточена в ультрафиолетовой области спектра, поэтому регистрируемая фотоаппаратом картина синего свечения, обусловленная излучением на «хвосте» полосы иона трехвалентного церия в видимой области спектра, менее интенсивна, чем картина зеленого свечения для соли тербия.

В табл. 1 приведены полученные нами оценки относительной интенсивности азотной ($I_{\text{азот}}$) и твердотельной компонент ($I_{\text{ТВ,Т}}$) для различных сульфатов лантанидов, полученные с использованием светофильтров, пропускающих свет в отдельных областях спектра (300–450 нм – для азотной компоненты и 450–700 нм – для твердотельной)¹.

Таблица 1

Оценка относительной интенсивности двух компонент ТЛ сульфатов лантанидов

| Элемент | Ce | Pr | Eu | Gd | Tb | Dy |
|-------------------|-------|------|------|-----|------|------|
| $I_{\text{ТВ,Т}}$ | 10000 | 1000 | 2000 | 100 | 5000 | 1000 |
| $I_{\text{азот}}$ | 1000 | 1000 | 1000 | 1 | 1000 | 1000 |

¹ Для Ce, Pr и Gd, излучающих свет в УФ области спектра, оценка проведена непосредственно из анализа спектров ТЛ.

Наиболее интенсивны твердотельные компоненты для солей церия и тербия, что неудивительно, так как квантовый выход ФЛ церия(III) во многих соединениях и в растворе близок к единице, достаточно высок выход и у тербия(III) [5].

Излучение иона Ce^{3+} состоит из широкой полосы в области 305–420 нм с максимумом около 355 нм и плечом при $\lambda \approx 365$ нм, которые обусловлены переходами с нижнего уровня 2D на два подуровня ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$, расщепленного спин-орбитальным взаимодействием термина 2F [8].

Данная полоса, имеющая к тому же, как правило, высокую интенсивность, расположена в спектральной области, где находится большинство линий излучения азота. Такое наложение мешает разделению различных компонент спектра ТЛ солей церия и не позволяет получать хорошо разрешенные линии азотной компоненты [4]. Вероятно поэтому, ранее [9] эту компоненту не смогли идентифицировать в спектре ТЛ сульфата церия.

Действительно, спектр ТЛ при низком разрешении практически совпадает со спектром ФЛ кристаллов церия. Очевидно, высокая интенсивность при ТЛ в области полосы церия связана не только с высоким квантовым выходом люминесценции Ce^{3+} , но и с тем, что ТЛ в данной области состоит из суммарного свечения самого иона Ce^{3+} и свечения азота.

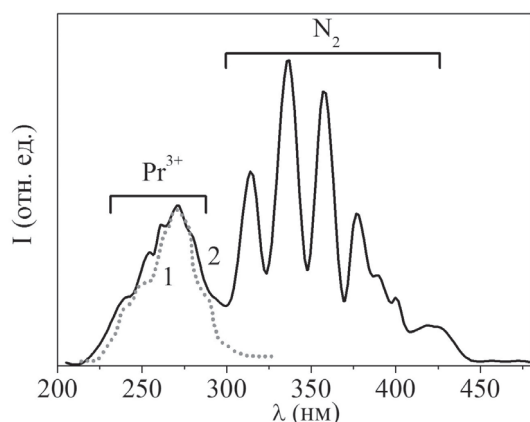


Рис. 2. Спектры: 1 – ФЛ кристаллогидрата сульфата празеодима, $\lambda_{\text{возб}} = 210$ нм; 2 – ТЛ сульфата празеодима. Aminco-Bowman, $\Delta\lambda = 6$ нм. Спектр ФЛ зарегистрирован в геометрии наблюдения «на отражение»

При возбуждении в полосе $\lambda_{\text{max}} = 210$ нм в спектре ФЛ сульфата празеодима(III) наблюдаются полосы с максимумами при 243, 260, 271 нм (рис. 2), которые можно интерпретировать как переходы с нижнего уровня конфигурации $4f5d$ иона Pr^{3+} на триплетные уровни конфигурации $4f^2$ [10].

Спектры ТЛ сульфата празеодима содержат твердотельную компоненту, совпадающую со спектром ФЛ кристаллов, и азотную компоненту. Триблуминесценция празеодима является первым примером возбуждения ТЛ в далекой (< 300 нм) УФ области спектра (см. рис. 2).

Зеленое свечение сульфата тербия при механическом воздействии легко можно наблюдать невооруженным глазом (см. рис. 1). Спектр ТЛ содержит четко разделенные азотную и твердотельную компоненты [4].

Наиболее интенсивные максимумы свечения расположены в видимой области и совпадают с максимумами в спектре ФЛ кристаллов. Спектр ФЛ и ТЛ твердотельной компоненты обусловлен переходами с уровня 5D_4 на подуровни основного мультиплета 7F_j ($j=0\dots6$) иона Tb^{3+} .

Свечение иона трехвалентного европия в виде красного обруча при растирании кристаллов сульфата европия мешалкой о дно кюветы можно наблюдать невооруженным глазом в слабо затемненной комнате (см. рис. 1). Спектр ТЛ также содержит азотную и твердотельную компоненты (рис. 3).

В спектре ФЛ и твердотельной компоненты ТЛ (см. рис. 3) европия(III) наблюдаются полосы, соответствующие переходам с двух возбужденных уровней 5D_0 и 5D_1 на уровни основного мультиплета ${}^7F_{0-6}$ [11]. Обычно интенсивность полос люминесценции, обусловленных переходами с уровня 5D_1 , намного слабее интенсивности полос, вызванных переходами с уровня 5D_0 , так как происходит быстрая безызлучательная дезактивация ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ и при этом заселенность уровня 5D_1 значительно уменьшается. Поэтому полосы, соответствующие переходам с уровня 5D_1 , не всегда наблюдаются. Однако благодаря высокой интенсивности свечения при ТЛ сульфата

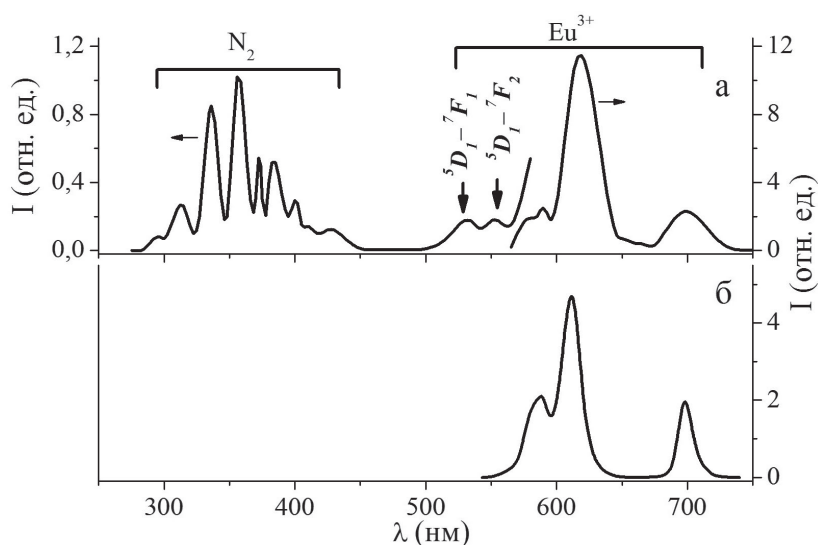


Рис. 3. Спектр ТЛ (а), спектр ФЛ (б) кристаллов сульфата европия, $\lambda_{\text{возб}} = 394$ нм. Спектр ФЛ зарегистрирован в геометрии наблюдения «на отражение». Aminco-Bowman, $\Delta\lambda = 6$ нм для спектров ТЛ и ФЛ

европия эти полосы с максимумами 535 нм (${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$) и 550 нм (${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$) достаточно легко наблюдаются в спектре (рис. 3, а). Наиболее интенсивными в видимой области для ФЛ и ТЛ являются полосы, соответствующие переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ (580 и 590 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ($\lambda \approx 700$ нм) и максимум 612 нм, соответствующий переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, (см. рис. 3).

Согласно данным [5], квантовый выход ФЛ у иона Eu^{3+} намного меньше, чем у ионов Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} . Так, для водного раствора он составляет всего 1,9% [12]. Тем не менее, по интенсивности твердотельная компонента ТЛ сульфата европия лишь немного уступает соответствующей компоненте ТЛ сульфата тербия.

Для диспрозия(III) характерна слабая желтая ФЛ; в видимой области спектра наблюдаются полосы с максимумами 480 и 570 нм, соответствующие переходам ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (рис. 4). Однако ТЛ диспрозия также достаточно интенсивна (см. табл. 1).

Спектр ТЛ сульфата диспрозия состоит из азотной компоненты и твердотельной компоненты, близкой к спектру ФЛ кристаллов. Однако при ТЛ кроме полос 480 и 570 нм, наблюдаемых при ФЛ, легко регистрируются также малоинтенсивные полосы 665 нм (переход

${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ и 750 нм (переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$) (см. рис. 4). В спектре ТЛ полоса 570 нм становится интенсивнее относительно полосы 480 нм по сравнению с данным отношением при твердотельной ФЛ (см. рис. 4). В работе [13] было показано, что для поликристаллических соединений $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4$ и $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4$, допированных Dy^{3+} , в спектрах ТЛ и ФЛ также наблюдаются незначительные отличия. Авторы считают, что отличия спектра ТЛ от спектра ФЛ связаны с самопоглощением излучения, вызванным разрушением кристаллов, поскольку при ТЛ свечение

происходит не с поверхности кристалла, как для ФЛ, а с глубины трещин в кристаллах. Надо однако заметить, что самопоглощение должно было сильно сказаться в основном на спектре коротковолновой азотной компоненты, чего не наблюдается. По-видимому, для ТЛ солей диспрозия характерно перераспределение интенсивностей различных переходов, по сравнению с интенсивностями этих переходов наблюдаемых при ФЛ, аналогичное перераспределению для солей европия.

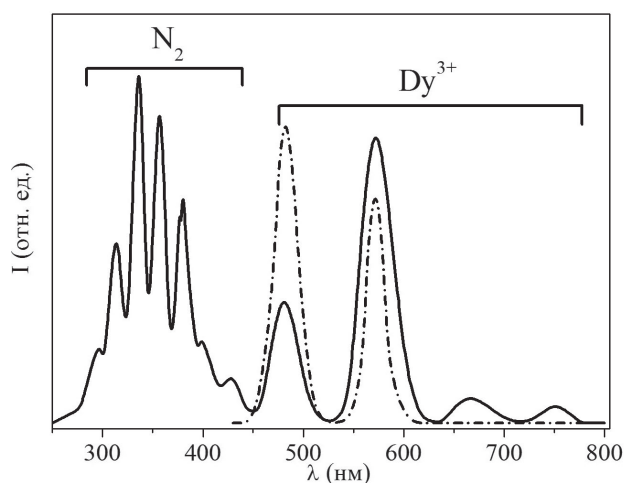


Рис. 4. Спектры ТЛ (сплошная линия) и ФЛ (пунктир) кристаллов сульфата Dy^{3+} , $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. Спектр ФЛ зарегистрирован в геометрии наблюдения «на отражение». Aminco-Bowman, $\Delta\lambda = 8$ нм для спектра ТЛ и $\Delta\lambda = 5$ нм для спектра ФЛ

Как было сказано выше, точка зрения, связывающая твердотельную компоненту ТЛ с поглощением и переизлучением части азотной компоненты, распространена [2]. Несомненно, этот механизм возможен, однако он вряд ли является единственным и существенным источником обеспечения наблюдаемой интенсивности твердотельной компоненты ТЛ во всех случаях. Например, невозможно объяснить поглощением излучения молекул азота свечение ионов Pr^{3+} и Gd^{3+} , максимумы люминесценции которых (260 и 311 нм соответственно) расположены в более коротковолновой области спектра, чем все линии $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u - \text{V}^3\Pi_g)$. Сильное превышение интенсивности твердотельной компоненты над интенсивностью азотной компоненты, характерное для ТЛ сульфатов тербия и европия, также противоречит механизму переизлучения.

Следующий источник люминесценции ионов лантанидов при деструкции – бомбардировка кристаллов возникающими при разрядах электронами, несомненно, имеет место, поскольку мы видим продукты соответствующих реакций разложения кристаллов, например, радикал OH [14]. Тем не менее, утверждать, что электронная бомбардировка является основным источником возбуждения твердотельной компоненты ТЛ, также нельзя по следующим основаниям.

Так, в работе [15] было показано, что в жидкостях при радиолуминесценции (т.е. при возбуждении ионов лантанидов в растворе в результате столкновений с электронами) и многопузырьковой солюминесценции (столкновения ионов с электронами в газовой фазе кавитационных пузырьков) выходы свечения ионов тербия и гадолиния выше, чем у ионов церия и празеодима, тогда как при ФЛ наблюдается обратное отношение выходов. Низкая эффективность возбуждения Ce^{3+} и Pr^{3+} объяснена в работе [15] тем, что люми-

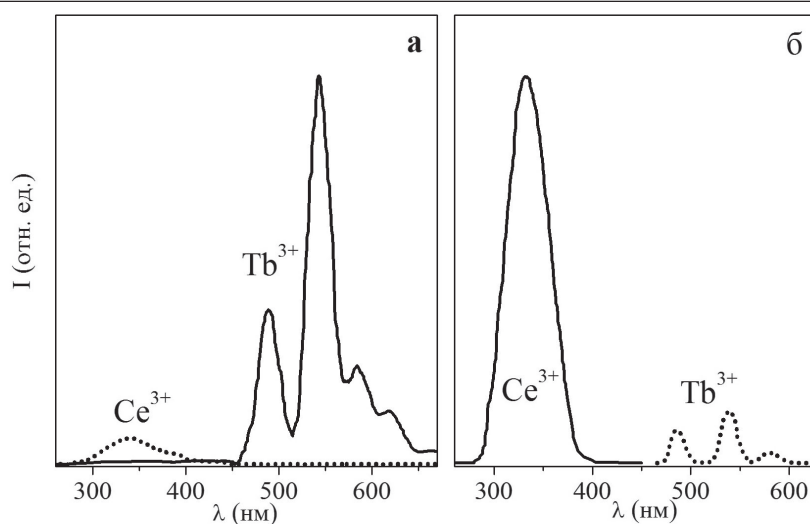


Рис. 5. Спектры люминесценции кристаллов сульфатов церия и тербия: а – РЛ $X_{\text{газ}}$, 45 кэВ max; б – ФЛ, $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм. Aminco-Bowman, $\Delta\lambda = 6$ нм

несцентные состояния этих ионов соответствуют переходам электронов с $4f$ - на $5d$ -оболочку, тогда как для ионов Tb^{3+} и Gd^{3+} – переходам между подуровнями внутри $4f$ -оболочки [5]. Таким образом, при возбуждении ионов лантанидов в процессе столкновений с ионизирующими частицами в жидкой и газовой фазах $f-d$ переходы имеют гораздо меньшую вероятность, чем $f-f$ переходы.

Та же ситуация, как установлено нами, характерна и для люминесценции ионов лантанидов в твердой фазе. На рис. 4 приведены совместно спектры РЛ и ФЛ сульфатов церия и тербия. Как видно из рис. 5, а, при РЛ интенсивность свечения тербия на порядок выше интенсивности РЛ церия, тогда как при ФЛ в твердой фазе наблюдается обратное отношение интенсивностей (рис. 5, б).

Поэтому, если бы возбуждение кристаллов при ТЛ происходило преимущественно за счет бомбардировки электронами, надо было ожидать аналогичного РЛ отношения выходов свечения церия и тербия. Этого нет, как видно из рис. 6. Поэтому мы полагаем, что наряду с бомбардировкой электронами существуют и другие источники появления твердотельной компоненты ТЛ.

Наиболее вероятно, что подобным источником является электролюминесценция. В самом деле, связь ТЛ с пьезоэлектрическими свойствами кристаллов установлена

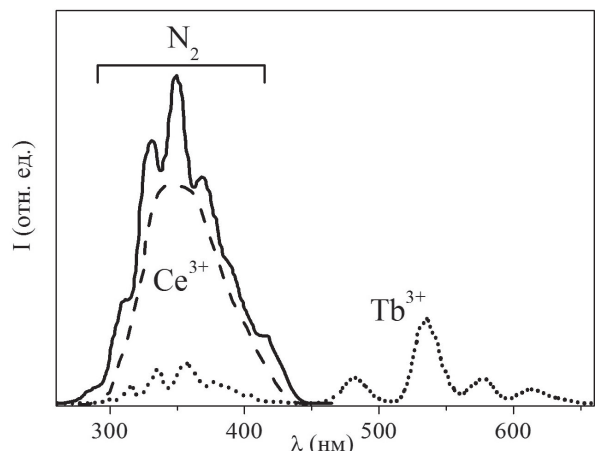


Рис. 6. Спектры ТЛ сульфатов церия и тербия. Aminco-Bowman, $\Delta\lambda = 6$ нм

надежно [1], то есть ТЛ является следствием электризации кристаллов при механическом воздействии с генерацией сильных электрических полей. Поэтому электролюминесценция, характерная для кристаллофосфоров с примесными центрами [16], наиболее логично объясняет наблюдаемые особенности твердотельной компоненты ТЛ лантанидов. Более того, по нашему мнению, механизм электровозбуждения примесных центров в кристаллах можно привлечь и для частичного (не вся интенсивность азотной компоненты обусловлена разрядами в газовой фазе) объяснения азотной компоненты. Так, ее интенсивность слабо зависит от содержания азота в окружающей кристаллы атмосфере, и она наблюдается не только на воздухе, но и в атмосфере других газов, например, аргона [4]. Эти факты легче всего объяснить гипотезой о первичном возбуждении молекул азота, адсорбированных на поверхности кристаллов, так же как и возбуждению ионов лантанидов в объеме кристалла, за счет энергии электрического поля с последующей десорбцией возбужденных молекул в газовую фазу (рис. 7).

На этом рисунке схематически изображены этапы процесса триболоминесценции, происходящего по предложенному механизму. В результате механического воздействия происходит электризация кристаллов. Под действием возникшего электрического поля E происходит заселение возбужденных состояний центров люминесценции в кристаллах – ионов лантанида и адсорбированных молекул азота. Возбужденные ионы лантанида, прочно встроенные в решетку кристалла, в дальнейшем излучают в твердой фазе. Возбужденные молекулы азота подвергаются десорбции и излучают фотоны уже в газовой фазе. Вероятно, именно электронное возбуждение является фактором, способствующим их десорбции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-97000)

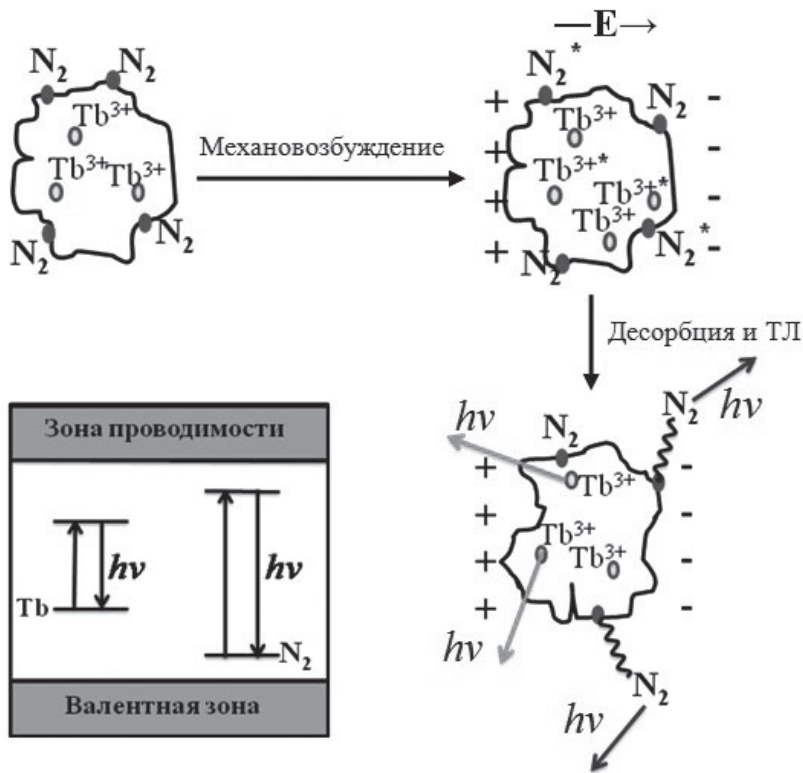


Рис. 7. Схема возможной электролюминесценции при механическом воздействии на кристаллы

ЛИТЕРАТУРА

1. Sage I., Bourhil G. Triboluminescent materials for structural damage monitoring // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. P. 231–245.
2. Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Зузлов А.Н., Вафин Р.Р. Триболоминесценция ацетилацетонатов лантанидов // *Известия АН. Сер. хим.* 2004. № 12. С. 2602–2604.
3. Takada N., Sugiyama J., Katoh R. Mechano-luminescent properties of europium complexes // *Synth. Met.* 1997. V. 91. P. 351–354.
4. Шарипов Г.Л., Тухбатуллин А.А., Абдрахманов А.М. Триболоминесценция кристаллов и суспензий неорганических солей лантанидов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011. Т. 47, № 1. С. 16–22.
5. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
6. Шарипов Г.Л., Казаков В.П. Радиоломинесценция водных растворов Tb³⁺. Концентрационная зависимость интенсивности радиоломинесценции // *Оптика и спектроскопия.* 1980. Т. 48. С. 69–74.
7. Шарипов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М. Сонолюминесценция водных растворов солей лантанидов // *Известия АН. Сер. хим.* 2003. № 9. С. 1866–1869.
8. Свиташев А.Г., Цвирко М.П. Люминесценция иона Ce³⁺ в водных растворах // *Оптика и спектроскопия.* 1984. Т. 56. В. 5. С. 842–846.
9. Chandra B.P., Zink J.I. Triboluminescence of inorganic sulfates // *Inorg. Chem.* 1980. V. 19. P. 3098–3102.
10. Светашев А.Г., Цвирко М.П. Люминесценция РЗ ионов при возбуждении в 4f-5d полосы поглощения. Водные растворы хлоридов Tb и Pr // *Оптика и спектроскопия.* 1981. Т. 51. С. 1034–1037.
11. Sinha A. P.B. Fluorescence and laser action on rare earth chelates // *Spectroscopy in Inorganic chemistry.* New York: London: Acad. Press. 1971. V. 2. P. 255–288.
12. Bunzli L. C.G., Yersin J.R. Fluorescence spectra and lifetime measurements of aqueous solutions of europium nitrate and perchlorate // *Inorg. Chem.* 1979. V. 18. P. 605–607.
13. Tanaka K., Fujita K., Taniguchi T., Hirao K. and Ishihara T. Triboluminescence of alkaline earth aluminate polycrystals doped with Dy³⁺ // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. P. 4069–4074.
14. Sharipov G.L., Tukhbatullin A.A., Abdrakhmanov A.M. Detection of OH radical and O atom during triboluminescence of hydrated cerium/terbium sulfates // *J. Lumin.* 2012. V. 132. P. 175–177.
15. Шарипов Г.Л. Инверсия относительных вероятностей *f-f*- и *f-d*-переходов в ионах лантанидов (Ln³⁺) при их радио- и соновозбуждении по сравнению с фотовозбуждением // *Письма в ЖЭТФ.* 2007. Т. 85. С. 559–562.
16. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. шк., 1982. 376 с.

TRIBOLUMINESCENCE OF LANTHANIDE SULFATES

© A.A. Tukhbatullin, M.R. Muftakhutdinov, G.L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Ufa, Russian Federation

The luminescence of Ln₂(SO₄)₃·8H₂O (Ln = Ce, Pr, Gd, Eu, Tb, Dy) has been studied under mechanical destruction. Two components, namely gaseous (N₂ emitter) and solid-state (Ln³⁺ one), were observed in the triboluminescence spectra. It was shown that reemission of the nitrogen component by Ln³⁺ ions is not the major source of the solid component, since it is observed for Ce³⁺, Pr³⁺, Gd³⁺ ions that do not absorb N₂ radiation. Electroluminescence characteristic of crystal phosphors with impurity centres was suggested as a general excitation source of Ln³⁺ and N₂ adsorbed on crystals and desorbed after the excitation.

Key words: triboluminescence, lanthanide sulfates, radioluminescence, photoluminescence.