

ВХОЖДЕНИЕ ИОНОВ Се В СТРУКТУРУ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Крючкова Л.Ю., Бочаров С.Н., Кирьянова Е.В., Плоткина Ю.В.,
Синай М.Ю., Гликин А.Э.*

Санкт-Петербургский государственный университет
2106@list.ru

Проведен ряд экспериментов по определению возможных типов легирующих добавок (из числа переходных металлов, РЗЭ, органических соединений, либо других) к кристаллам сульфатов переходных металлов (СПМ) для подавления пропускания в диапазонах длин волн 450–550 нм и 800–900 нм, либо хотя бы в одном из этих диапазонов для повышения селективности оптических фильтров УФ диапазона.

В качестве матриц выбраны твердые растворы $K_2(Ni,Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2(Ni,Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ с различным соотношением компонентов, включая крайние члены. Полоса пропускания в диапазоне 450-550 нм уменьшается с входением в структуру исследуемых веществ Со-компонента. Изоморфные ряды $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - (NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ характеризуются непрерывной смесимостью. Были выращены кристаллы с соотношением Со/Ni 1/1, 1/2, 1/3, 2/1, 2/3, 3/1, 3/2. Достаточное подавление пропускания в диапазоне 450-550 нм получено у кристаллов, выращенных из растворов, содержащих более 50 % Со-компонента.

Для подавления пропускания в диапазоне длин волн 800–900 нм кристаллы выращивались в присутствии соединений Ce^{3+} и Ce^{4+} – $Ce(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $NH_4Ce(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. Кристаллы выращивались спонтанной кристаллизацией и на затравках методами снижения температуры и испарения растворителя. Отметим, что получить бездефектные прозрачные кристаллы с примесью Се или хотя бы кристаллы с крупными чистыми зонами достаточно сложно. Для выращенных кристаллов определялись спектры пропускания, а составы определялись микронзондовым анализом и РФА.

1. В качестве «вспомогательных» примесных компонентов, способных повысить устойчивость ионов церия в растворе или их закрепления в структуре и на поверхности растущего кристалла $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, были использованы органические соединения: ализарин-комплексон, арсеназо III и ряд соединений со свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ), а именно гексадецилпиридинийбромид, октадециламин гидрохлорид, гексадецилсульфат натрия, лаурат натрия, поливиниловый спирт, смачиватель СВ-1017. Эти соединения содержат функциональные

группы, обеспечивающие прочные связи с ионом церия. Адсорбируясь на гранях растущих кристаллов, они способствуют захвату ионов церия. Перспективность использования этих соединений для легирования кристаллических материалов церием показана на примере $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Воронов и др., 2007 г.).

По результатам предварительных экспериментов оказалось целесообразным использование при синтезе макрокристаллов в качестве органических примесей арсеназо III и гексадецилпиридинийбромид (в виде водных растворов), поскольку эти соединения оказались максимально устойчивыми к кислой среде (не коагулируют, не образуют хлопьевидного осадка, удаляя тем самым церий в виде комплекса из раствора). В присутствии этих примесей (в пределах допустимых концентраций) р⁺³ створы остаются прозрачными, что определяет перспективность получения легированных кристаллов $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Среди опробованных примесей не обнаружено соединения, способствующего вхождению ионов церия в кристаллы $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Микрондовый анализ полученных кристаллических образцов $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выращенных в присутствии примеси Се, арсеназо III и гексадецилпиридинийбромида следов церия не показал. Вместе с тем на поверхности кристаллов $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выявлена неизвестная фаза, содержание церия в которой достигает 3.8-4.3 ат. %. Она образуется в виде мельчайших скоплений уплощенных ограненных кристалликов (до 2-3 мкм) и тонкозернистых масс, которые образовались, скорее всего, из остаточного, пленочного раствора. Содержание химических элементов в таких образованиях S 15.1, K 17.7, Ni 0.84, Се 4.07, O 62.1 ат. % не соответствует стехиометрии матричного соединения.

Перспективы дальнейшей работы могут быть связаны с изучением неизвестной фазы и опробованием новых органических добавок в качестве стимуляторов вхождения церия в монокристаллы $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Проведена экспериментальная проверка способов легирования Ce^{+3} и Ce^{+4} кристаллов $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при выращивании с использованием смешанных водно-органических растворителей. Используются органические добавки в раствор: сахароза для увеличения вязкости раствора, этиловый и бутиловый спирты для снижения растворимости основного вещества, а также добавка серной кислоты для увеличения растворимости Се-примесей $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получены сростки кристаллов $\text{KNi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{K},\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с неравномерным распределением церия в объеме $\text{KNi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обнаружено, что использование этилового спирта как добавки к растворителю улучшает качество кристаллов $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. Сохранение ионов церия в растворе в присутствии К является одной из проблем. Была проведена серия синтезов в системах $\text{CeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в широком диапазоне состава

раствора. Выявлен основной тренд кристаллизации, контролируемый ионами К. Возникновение пересыщения в растворе относительно соединения $K_2Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ приводит к его осаждению совместно с сульфатом церия, в результате чего расширяется область устойчивости солей Ni и Co в растворе. Эти соли начинают кристаллизоваться только после существенного испарения растворителя и полного удаления Ce из раствора. Дальнейший путь кристаллизации зависит от соотношения компонентов. Уменьшение количества К в растворе не изменяет схемы кристаллизации, лишь увеличивая время начала осаждения первых порций кристаллов. Таким образом, наиболее перспективными для дальнейшего исследования являются бескальциевые системы, например, аммонийные, которые характеризуются сходными спектральными характеристиками.

4. Кристаллы в системе $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ выращивались из водных растворов с добавлением разного количества $CeNH_4(SO_4)_2$ и серной кислоты. Анализ полученных кристаллов показывает, что в присутствии примеси $CeNH_4(SO_4)_2$ растут дефектные, трещиноватые кристаллы, с многочисленными включениями раствора. При добавлении серной кислоты прозрачность кристаллов повышается.

Наибольшее подавление пика 750-1000 нм (до 5 %) наблюдается в кристаллах, выращенных из раствора $(Ni,Co)(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ с соотношением изоморфных компонентов $Co/Ni=20/80$ %.

Работа финансируется в рамках государственного контракта 02.523.12.2204 (проект ДН-08/07-03).