

УДК 546.74 + 546.33'131+544.022.343+535.343.2

**СОЗДАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕСЬЮ НИКЕЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СПЕКТРАЛЬНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК**© 2007 Ю.Г. Конюхова<sup>1</sup>, В.И. Кочубей<sup>1</sup>, Д.И. Кочубей<sup>2,3\*</sup>, В.П. Бабенко<sup>2</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 3 августа 2006 г.

С доработки — 8 февраля 2007 г.

Получены микрокристаллические щелочно-галоидные соединения с примесью никеля различными методами, в том числе по разработанной оригинальной методике синтеза. Изучены их спектральные и структурные характеристики. Из измеренных спектров отражения рассчитана величина кристаллического поля для разных концентраций примеси. Показано, что в микрокристаллах, в отличие от монокристаллов, достижима более высокая концентрация примеси при меньшей степени ее агрегации.

**Ключевые слова:** щелочно-галоидные соединения, никель, микрокристаллы, структура, синтез, сила кристаллического поля, спектроскопия, рентгеновское излучение.

**ВВЕДЕНИЕ**

Щелочно-галоидные соединения с примесью металлов III и VIII групп периодической системы элементов известны как люминофоры, чувствительные к ионизирующему излучению [ 1 ]. Одним из практических применений таких соединений в настоящее время является создание на их основе материалов, чувствительных к ионизирующему излучению и обладающих эффектом памяти [ 2—4 ]. Разработка таких новых эффективных рентгеночувствительных материалов является актуальной задачей, в частности, в области рентгеновской микроскопии [ 5, 6 ]. Для изготовления рентгеночувствительных экранов на основе люминофоров наиболее предпочтительной является порошковая технология, поэтому задача создания микрокристаллических люминофоров, отвечающих требованиям производства таких рентгеночувствительных люминесцентных экранов, весьма актуальна.

Микрокристаллы, в отличие от монокристаллов, характеризуются сильно развитой поверхностью, что приводит к искажению зонной структуры кристалла. Дополнительные нарушения в кристалле могут быть вызваны введением примесей. Если в микрокристаллах присутствуют примеси, то процессы их взаимодействия будут осложняться влиянием поверхности микрокристалла.

Настоящая работа посвящена созданию различными методами микрокристаллических щелочно-галоидных соединений с примесью никеля, изучению их спектральных и структурных характеристик, а также выбору наиболее приемлемых методов приготовления указанных микрокристаллов.

Исследование свойств микрокристаллов и характеристика метода их создания включали:

— определение эффективности захвата активирующей примеси кристаллом из раствора, при этом под эффективностью понимали отношение концентраций примеси в кристалле и в растворе;

---

\* E-mail: kochubey@catalysis.ru

- определение размеров микрокристаллов методом сканирующей электронной микроскопии;
- присутствие в кристаллах молекул растворителя или других побочных соединений, определяемое методами термопрограммированной десорбционной масс-спектрологии (ТПДМС) и оптической спектроскопии;
- исследование поведения спектров поглощения и люминесценции микрокристаллов в зависимости от метода их приготовления и последующего воздействия на кристаллы ионизирующего излучения.

Проведено сравнение полученных данных с аналогичными характеристиками монокристаллов данных соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления микрокристаллических щелочно-галлоидных соединений с примесью никеля применяли следующие методы: синтез из водных и безводных растворов, высаливание из водных и безводных растворов, механическая активация.

**Синтез из водных растворов** производили хлорированием водного раствора гидратированного ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Хлорирование осуществляли приливанием к раствору концентрированной соляной кислоты. При этом происходило осаждение микрокристаллов вследствие малой растворимости поваренной соли в соляной кислоте. Примесь добавляли в виде хлорида никеля либо кристаллогидрата  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В ряде случаев к раствору добавляли  $\text{KCl}$ . Концентрацию добавляемой примеси  $\text{Ni}$  варьировали в пределах 0,01—0,2 мас.%, концентрация  $\text{KCl}$  — 0,5—2 мас.% относительно синтезированного  $\text{NaCl}$ .

**Синтез из безводных растворов** осуществляли по методике, разработанной в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, хлорированием взвеси в бензоле смеси безводного раствора гидратированного ацетата натрия и гидратированного ацетата  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с использованием хлористого пропионила. Осаждение полученных микрокристаллов производили добавлением бензола после длительного выдерживания хлорируемой смеси. Концентрацию вводимой примеси никеля варьировали в пределах 0,001—8 мас.% по отношению к получающемуся  $\text{NaCl}$ . В ряде экспериментов с целью одновременного введения в кристалл примеси  $\text{OH}^-$  ацетат натрия был заменен на  $\text{NaOH}$ , а примесь никеля добавляли в виде  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Для проведения **высаливания из безводных растворов** порошкообразный  $\text{NaCl}$  растворяли в этиленгликоле. Примесь добавляли в виде кристаллогидрата  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией 1—10 мас.%  $\text{Ni}$  по отношению к получающемуся  $\text{NaCl}$ . Высаливания добивались добавлением ацетона.

**Высаливание из водных растворов** проводили несколькими способами: выпариванием раствора смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{NiCl}_2$  в  $\text{HCl}$  с добавлением воды; осаждением ацетоном из водного раствора смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; выпариванием водного раствора смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; осаждением соляной кислотой из водного раствора смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{NiCl}_2$  или  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В случае осаждения соляной кислотой варьировали способ смешивания реагентов: к водному раствору смеси солей добавляли  $\text{HCl}$ ; к водному раствору  $\text{NaCl}$  добавляли водный раствор соли примеси с  $\text{HCl}$ ; к водному раствору  $\text{NaCl}$  добавляли раствор соли примеси в  $\text{HCl}$ ; к  $\text{HCl}$  добавляли водный раствор смеси солей. Кроме того варьировали pH водного раствора. Концентрацию вводимой примеси никеля в экспериментах по высаливанию из водных растворов варьировали в пределах 0,01—1 мас.% по отношению к получающемуся  $\text{NaCl}$ .

**Механическую активацию**  $\text{NaCl}$  осуществляли с помощью шаровой или центробежно-планетарной мельницы. Примесь добавляли в виде соли  $\text{NiCl}_2$  или кристаллогидрата  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией 0,2—1 мас.%  $\text{Ni}$ . Активацию проводили на шаровой мельнице КМ-1 (ГДР) с агатовым шаром. Время активации 30 мин, масса образца 4 г. Также активацию проводили на центробежно-планетарной мельнице типа АРО-2 со стальными шарами диаметром 4 мм при частоте вращения барабанов  $11 \text{ с}^{-1}$ . Масса мелющих тел 200 г, масса образца 4 г, время активации 15 мин.

Образцы для измерений приготавливали в виде прессованных таблеток.

Кроме микрокристаллических соединений исследовали монокристаллы  $\text{NaCl}+\text{Ni}$ , приготовленные выращиванием на воздухе по методу Киропулоса из расплава соответствующей соли с примесью безводной  $\text{NiCl}_2$ .

Размеры микрокристаллов определяли методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Концентрацию и распределение примеси в микрокристаллах определяли методом атомно-флуоресцентного анализа (ICP) с последовательным смывом поверхностных слоев образца. Присутствие в микрокристаллах примеси, молекул растворителя или других побочных соединений определяли с применением термопрограммированной десорбционной масс-спектрографии (ТПДМС).

В рамках оптической спектроскопии в работе изучены спектры диффузного отражения, фотолюминесценции и возбуждения микрокристаллов. Спектры отражения пересчитывали в спектры поглощения по стандартной методике [7]. Люминесценцию возбуждали излучением ксеноновой лампы в диапазоне 260—380 нм выделяемым светофильтром. Оптические характеристики образцов исследовали при помощи спектрофотометра CARY 2415 и спектрофлуориметра СДЛ-1.

На образцы воздействовали рентгеновским излучением при помощи рентгеновской установки УРС-55А (Mo-анод, 30 кВ, 25 мА). После рентгенизации  $F$ -центры разрушались облучением образцов видимым светом.

Воздействие на образцы рентгеновским излучением и все спектральные измерения производили при комнатной температуре.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований полученных микрокристаллических соединений методами оптической, электронной микроскопии и атомно-флуоресцентного анализа приведены в таблице. Из таблицы видно, что наиболее мелкие частицы и лучшая равномерность распределения примеси никеля в микрокристаллах были достигнуты в образцах, синтезированных из безводных растворов.

Механическая активация дает самый большой разброс в размерах частиц, и верхняя граница размера превышает данный показатель для остальных примененных в настоящей работе методов приготовления микрокристаллических соединений.

При высаливании из безводных растворов также получают довольно крупные частицы (8—35 мкм). Кроме того, к отрицательным моментам этого метода относится длительность растворения исходных соединений в этиленгликоле и присутствие растворителя в полученных кристаллах. Методом ТПДМС нами показано, что при больших скоростях образования микрочастиц в условиях неравновесного захвата в образцах присутствует не только вводимая примесь, но и сопутствующие вещества, что может ухудшать оптические свойства конечного мате-

*Сводные данные по размерам и концентрациям и формам вхождения никеля для микрокристаллов  $\text{NaCl}+\text{Ni}$*

Метод приготовления		Размеры микрокристаллов, мкм	Концентрация примеси в микрокристаллах, мас.%	Равномерность распределения примеси
Механическая активация	Шаровая мельница	5—50	До 0,5	В приповерхностной области
	Центробежно-планетарная мельница	1—50	До 0,5	То же
Высаливание из растворов	Безводные	8—35	0,001—0,05	—
	Водные	—	—	—
Синтез из растворов	Водные	1—20	0,002—0,1	75 % поверхностно
	Безводные	0,5—2	До 0,03	Равномерно

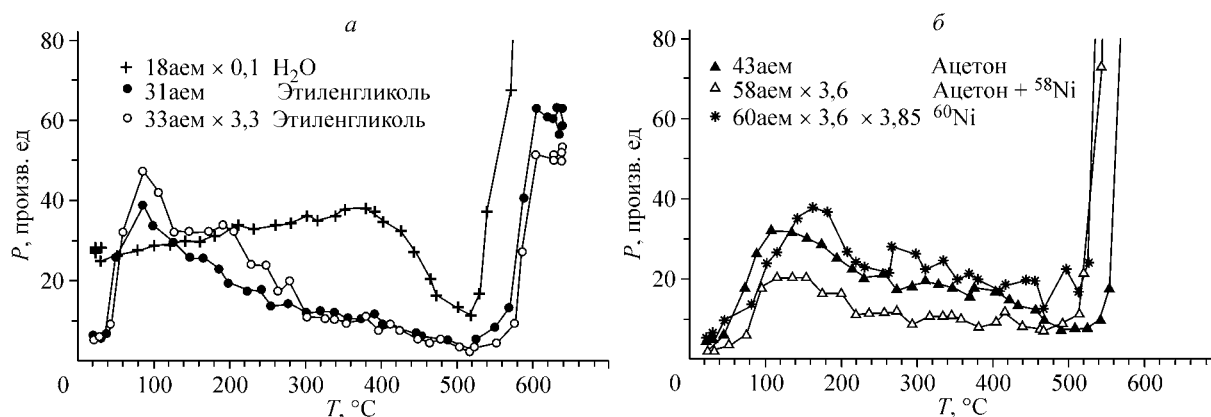


Рис. 1. Термодесорбционные спектры положительных ионов для образца NaCl+Ni, полученного высаливанием ацетоном из безводного раствора в этиленгликоле

риала, в частности, увеличивать паразитное светорассеяние. На рис. 1 приведены результаты ТПДМС для образца NaCl+Ni, полученного высаливанием из безводного раствора. Для отнесения пиков по их положениям использовали данные [8]. Вид приведенных спектров указывает на наличие в образце примеси никеля, этиленгликоля, ацетона и воды.

Все опыты с водными растворами смесей NaCl и NiCl<sub>2</sub> с постепенным добавлением HCl показали по данным элементного анализа, что концентрация примеси никеля в NaCl ниже предела чувствительности метода. Причиной, по-видимому, является частичный гидролиз ионов (NiCl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> [9].

Как следует из спектров поглощения, для всех образцов, полученных из водных растворов, характерен захват микрокристаллами групп OH<sup>-</sup>.

Исследование спектральных свойств полученных образцов показало зависимость спектральных характеристик от метода приготовления микрокристаллов, концентрации примеси, а также воздействия ионизирующего излучения. Так как наиболее перспективным оказался разработанный метод синтеза из безводных растворов, наибольшее внимание будет уделено образцам, полученным данным методом.

Кроме исследования изменения формы и положения полос поглощения с переносом заряда, являющегося стандартным методом контроля процессов агрегации и преобразований структуры примесных центров в монокристаллах NaCl—Ni, нами исследованы спектры поглощения света в этих микрокристаллах в диапазоне 6666—25000 см<sup>-1</sup>. Анализ спектров поглощения показал (рис. 2), что для микрокристаллов, синтезированных из безводных растворов, при относительно низкой концентрации вводимой примеси никеля (менее 1 мас.%) основная часть примеси находится в виде изолированных ионов Ni<sup>2+</sup> в октаэдрическом окружении. При введении 1 мас.% примеси спектр носит смешанный характер — полосы явно уширены (см. рис. 2, в), что свидетельствует о наличии в образцах примесных дефектов, по меньшей мере, двух типов с различающейся пространственной структурой. При доведении концентрации до 8 мас.% спектр образца аналогичен спектру NiCl<sub>2</sub> (см. рис. 2, г и е), что говорит о наличии частиц фазы NiCl<sub>2</sub>. Некоторое смещение полос объясняется хорошо известным изменением параметров кристаллической ячейки NiCl<sub>2</sub> в окружении NaCl [11], так как NaCl имеет кубическую гранецентрированную решетку, а NiCl<sub>2</sub> кристаллизуется в ромбоэдрической решетке. Кроме того, проведенное нами математическое разложение спектра на составляющие выявило дополнительно наличие полос, характерных для ионов Ni<sup>2+</sup> в узлах решетки. Нарушение кристаллической структуры NaCl путем механической активации сопровождается возникновением в спектре поглощения образцов новых полос (см. рис. 2, д), которые, по всей вероятности, принадлежат ионам никеля вблизи макродефектов.

По нашим данным, при синтезе из безводных растворов коэффициент распределения примеси между раствором и кристаллом составил 0,37, что в большинстве случаев превышает

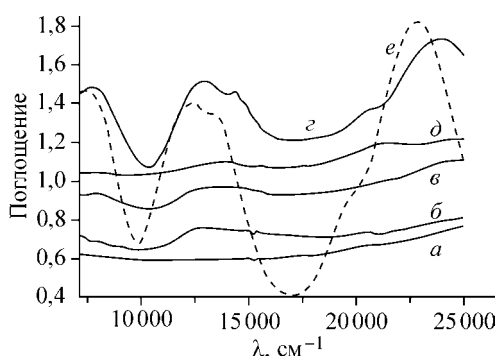


Рис. 2. Спектры поглощения микрокристаллов NaCl+Ni, синтезированных из безводных растворов (в мас.% по Ni: *a* — 0,001, *b* — 0,1, *в* — 1, *г* — 8) и механически активированных с помощью шаровой мельницы (*д* — 0,2 мас.% по Ni), а также порошкообразного NiCl<sub>2</sub> (*е*). Указаны концентрации вводимой примеси. Образцы не облучены

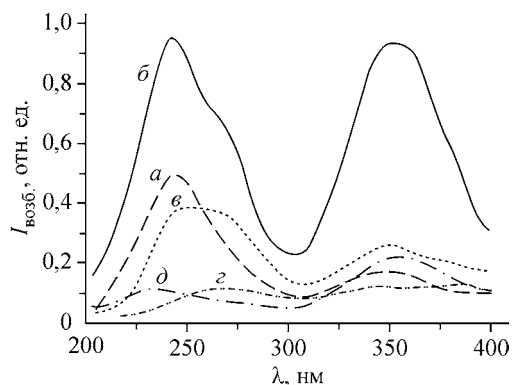


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции микрокристаллов NaCl+Ni, синтезированных из безводных растворов (в мас.% по Ni: *a* — 0,001, *b* — 0,1, *в* — 1, *г* — 8) и механически активированных с помощью шаровой мельницы (*д* — 0,2 мас.% по Ni). Указаны концентрации вводимой примеси. Диапазон регистрации люминесценции 550—800 нм. Образцы облучены рентгеновским излучением

на порядок значения данного коэффициента, рассчитанные нами ранее [ 10 ] для монокристаллов, выращенных из расплава различными методами. В результате в микрокристаллы в процессе синтеза заходит значительно больше примеси никеля. Наблюдение в спектрах микрокристаллов полос в видимой и ИК областях, соответствующих переходам  $d-d$  в ионах никеля, свидетельствует о более высоком пределе растворимости примеси по сравнению с монокристаллами без выделения фазы NiCl<sub>2</sub>. В монокристаллах при концентрации примеси  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  мас.% [ 12 ] образуется фаза NiCl<sub>2</sub>.

Из спектров поглощения образцов, синтезированных из безводных растворов, нами рассчитаны значения силы кристаллического поля лигандов  $10Dq$  для октаэдрически координированных ионов Ni<sup>2+</sup> с электронной конфигурацией  $d^8$ . Значения получены при помощи таблицы отношений энергий переходов для кубических комплексов, приведенной в [ 13 ]. Для расчетов брали найденные по спектрам положения максимумов полос поглощения, отнесенные нами к переходам  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$  и  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ : 7800, 13050 и 24870 см<sup>-1</sup> для иона Ni<sup>2+</sup> в узле решетки; 7700, 12760 и 23440 см<sup>-1</sup> для октаэдрического комплекса NiCl<sub>2</sub> в решетке NaCl. В первом случае  $10Dq$  приближенно равно 7800 см<sup>-1</sup>, во втором — 7710 см<sup>-1</sup>. Рассчитанные значения согласуются с выводами, сделанными на основе анализа спектров поглощения. Величина  $10Dq$  больше для образцов, в которых примесь никеля предположительно находится в узлах решетки. В случае образования стержнеобразных включений их можно рассматривать как плоскоквадратную слоистую структуру, разделенную вакансиями. Для такой структуры величина  $10Dq$  должна быть еще меньше, чем для NiCl<sub>2</sub>. Это может соответствовать данным, полученным для выращенных монокристаллов (6700 см<sup>-1</sup> из данных ЭПР [ 14 ]).

После воздействия рентгеновского излучения и последующего фоторазрушения образующихся  $F$ -центров в полученных образцах, аналогично монокристаллам NaCl—Ni, возбуждается люминесценция Ni<sup>+</sup> в области 630 нм. Исключением являлись образцы, полученные методом механической активации с помощью центробежно-планетарной мельницы, в которых люминесценция не возникала. На микрокристаллах, синтезированных из безводных растворов без введения дополнительных примесей, показано, что при одинаковой поглощенной дозе рентгеновского излучения зависимость интенсивности люминесценции от концентрации примеси нелинейна. Интенсивность люминесценции уменьшается с увеличением концентрации вследствие того, что часть никеля образует состояния, отличные от примеси двухзарядного никеля в узле решетки. Следует отметить, что максимальная интенсивность люминесценции получена

для образцов с концентрацией 0,1 мас.% по вводимому Ni, в которых дополнительно были внедрены ионы OH<sup>-</sup>.

В спектрах возбуждения люминесценции в области 630 нм, кроме полос в областях 243 и 360 нм, присущих и монокристаллам, наблюдается также новая полоса возбуждения в области 265 нм (рис. 3). Интенсивность полосы растет с увеличением концентрации никеля в образцах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе из примененных методов создания микрокристаллических щелочно-галоидных соединений с примесью никеля наиболее перспективным является разработанный метод синтеза из безводных растворов. Полученные таким способом образцы отличаются малым размером частиц, равномерностью распределения примеси. Наилучшие люминесцентные свойства показали микрокристаллические образцы, синтезированные из безводных растворов NaOH с добавлением примеси никеля в виде Ni(OH)<sub>2</sub> вследствие влияния дополнительно введенной примеси OH<sup>-</sup>. Результаты спектральных измерений в оптическом диапазоне, а также атомно-флуоресцентного анализа показали, что в синтезированных микрокристаллах, в отличие от монокристаллов, достижимы высокие концентрации примеси. При этом степень агрегации примеси в микрокристаллах меньше, на что также указывают расчеты величины кристаллического поля (для микрокристаллов приближенно равно 7800 см<sup>-1</sup>).

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках гранта № Y1-P-06-15 (CRDF REC-006) по программе грантов молодым ученым 2003 BRHE Post-Doctoral Fellowship Program.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber M.J. // J. Luminesc. – 2002. – **100**, N 1-4. – P. 35 – 45.
2. Kochubey V.I., Konyukhova Ju.G. // J. X-Ray Science Technol. – 2005. – **13**, N 4. – P. 199 – 208.
3. Kochubey V.I., Konyukhova Yu.G., Kochubey D.I. // Ibid. – 2002. – **10**, N 3-4. – P. 199 – 214.
4. Gorin G.B., Guynsburg K.E., Zvezdova N.P. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2000. – **448**, N 1-2. – P. 196 – 199.
5. Spaeth J.-M. // Rad. Meas. – 2001. – **33**, N 5. – P. 527 – 532.
6. Freudenberger J., Hell E., Knüpfner W. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2001. – **466**, N 1. – P. 99 – 104.
7. Зимняков Д.А., Синичкин Ю.П., Киселева И.В., Агафонов Д.Н. // Оптика и спектроскоп. – 2002. – **92**, № 5. – С. 848 – 855.
8. Сидельников В.Н., Гурьянова Л.В., Уткин В.А., Малахов В.В. Каталог сокращенных масс-спектров. – Новосибирск: Наука, 1981.
9. Waizumi K., Kouda T., Tanio A. et al. // J. Sol. Chem. – 1999. – **28**, I. 2. – P. 83 – 100.
10. Кочубей В.И. Процессы образования и свойства центров люминесценции в щелочно-галоидных кристаллах с примесями элементов IIIA и VIIB групп: Дис ... докт. физ.-мат. наук. – Саратов, 2002.
11. Nowak-Wozny D., Suszynska M., Szmida M., Capeletti R. // J. Mater. Sci. – 1993. – **28**, N 3. – P. 645 – 648.
12. Foldvari I., Voszka R., Morlin Z. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1978. – **89**. – P. 235 – 240.
13. Лувр Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. Ч. 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1987.
14. Nasu T., Asano Y. // J. Phys. Soc. Japan. – 1969. – **27**, N 1. – P. 263.