

ВЫРАЩИВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ
КРИСТАЛЛОВ $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

© 2013 г. Н. А. Васильева, М. С. Григорьева, В. В. Гребенев, А. Э. Волошин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: voloshin@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 06.11.2012 г.

Получены оптически однородные смешанные кристаллы $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ из растворов различного состава, выращенные методом понижения температуры в разных режимах: статическом и динамическом. Измерены их оптические характеристики: коэффициент пропускания на длинах волн 240–290 нм составляет до 80%, а в видимом диапазоне спектра не превышает 9%. Исследована их термическая стабильность, обнаружено, что смешанные кристаллы $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ более термостабильны, чем кристалл $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Методом рентгеновской топографии изучена дефектность смешанных кристаллов, выращенных в статическом и динамическом режимах.

DOI: 10.7868/S002347611304022X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в различных областях науки и техники все более широкое применение находит использование ультрафиолетового (УФ) спектрального диапазона. Как известно, УФ-участок солнечного спектра в интервале длин волн $\lambda = 200\text{--}280$ нм эффективно подавляется озоновым слоем Земли. Это обстоятельство используется в приборах солнечно-слепой технологии, которая интенсивно развивается. Ключевым элементом таких приборов являются оптические фильтры, прозрачные в солнечно-слепом диапазоне и подавляющие излучение в других диапазонах оптического спектра.

На сегодняшний день исследован ряд материалов, пригодных для этих целей, наилучшими из которых по совокупности свойств являются кристаллы α -гексагидрата сульфата никеля $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6H_2O$ ($\alpha\text{-NSH}$) [1], а также кристаллы никелевых сульфосолей Туттона: $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($KNSH$) [2], $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($ANSH$) [3], $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($RNSH$) [4] и $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($CNSH$) [5]. Все эти кристаллы имеют сходные спектры оптического пропускания: коэффициент пропускания для $\lambda = 240\text{--}290$ нм около 80%, также имеется окно прозрачности в районе $\lambda = 500$ нм. Последнее обстоятельство снижает эффективность фильтрации.

Для устранения этого недостатка в [6, 7] было предложено использовать кристаллы твердого раствора $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (смешанные кристаллы $KCNSH$). Кристаллы кобальтовых солей Туттона, одним из которых является сульфат калия кобальта $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($KCSH$), изо-

морфны кристаллам никелевого ряда и прозрачны в диапазоне $\lambda = 240\text{--}290$ нм, однако имеют полосу поглощения в интервале $\lambda = 350\text{--}750$ нм [8], что позволяет полностью или частично подавить пик пропускания в районе 500 нм, который имеют никелевые соли.

Смешанные кристаллы $KCNSH$ получили в [6, 7]. В [6] методом снижения температуры раствора выращен кристалл $K_2Co_{0.1}Ni_{0.9}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($KCNSH$) размером $12 \times 12 \times 40$ мм³. Средняя скорость роста кристалла составила 1.5 мм/сут. Спектр пропускания образца толщиной 2 мм показал невысокое пропускание в УФ-области (около 40%), что свидетельствует о наличии большого количества центров рассеяния (включений), т.е. о низком структурном совершенстве полученного кристалла.

В [7] методом испарения растворителя выращены два кристалла (размером $3 \times 3 \times 4$ мм) из растворов с соотношениями $[Co^{2+}]/[Ni^{2+}]$, равными 0.8:0.2 и 0.4:0.6. Спектры пропускания образцов толщиной 1 мм также показали низкую прозрачность в УФ-области (около 50 и 60% соответственно), что, как и в предыдущем случае, говорит о невысоком структурном совершенстве кристаллов.

Цель настоящей работы – вырастить крупные смешанные кристаллы $KCNSH$ в широком интервале составов, исследование их структурного совершенства и некоторых свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание проводили из низкотемпературных водных растворов методом снижения температуры в стандартных 0.5–1-литровых кристал-

лизаторах. В каждой серии экспериментов (одинаковый состав маточного раствора) кристаллы выращивали в статическом (без перемешивания раствора) и динамическом (при постоянном реверсивном перемешивании раствора) режимах. Скорость вращения мешалки составляла 60 об/мин. Маточные растворы синтезировали смешиванием трех солей: сульфата кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и сульфата калия (K_2SO_4), растворенных по отдельности в горячей тридистиллированной воде. Температура насыщения раствора была около 50°C в соответствии с кривой совместной растворимости KCSH и KN-SH [9] (рис. 1, кривая 2). Соотношение концентраций компонентов KCSH/KNSH в растворе варьировалось в ходе различных серий экспериментов. В качестве затравочных кристаллов использовались спонтанно выпавшие кристаллы размером $\sim 3 \times 3 \times 3$ мм. Среднее начальное переохлаждение маточного раствора составляло 0.1°C . Цикл роста каждого из кристаллов – в среднем один месяц.

Для измерения спектров пропускания образцов в УФ- и видимой областях спектра использовался автоматический двулучевой спектрофотометр SPECORD M40. Спектры пропускания снимались в диапазоне длин волн от 195 до 900 нм. Толщина образцов составляла от 4 до 6 мм, но данные спектров пересчитывались на приведенную толщину 5 мм.

Исследование реальной структуры выращенных кристаллов проводилось на двухкристальном топографическом рентгеновском спектрометре ДТС методом проекционной рентгеновской топографии по Лангу в излучении $\text{MoK}_{\alpha 1}$. Съемка проводилась на фотопластинки для ядерных исследований Р-50 с толщиной эмульсии 50 мкм. Исследуемые образцы представляли собой пластины толщиной 2 мм.

Термогравиметрические измерения проводились с помощью синхронного термоаналитического комплекса STA 449 F1 Jupiter на сенсоре S-типа (Pt/Pt-Rh) в платиново-родиевых тиглях с крышками в инертной атмосфере. Образцы готовились двух видов – маленькая свежесколотая пластина кристалла с чистой поверхностью и измельченный в агатовой ступке кристаллический порошок с размером кристаллитов около 5 мкм. Скорость нагрева образцов 1 К/мин. Обработка полученных результатов проводилась с помощью программного обеспечения “Proteus Termal Analysis”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношения концентраций компонентов KCSH/KNSH в маточном растворе, использован-

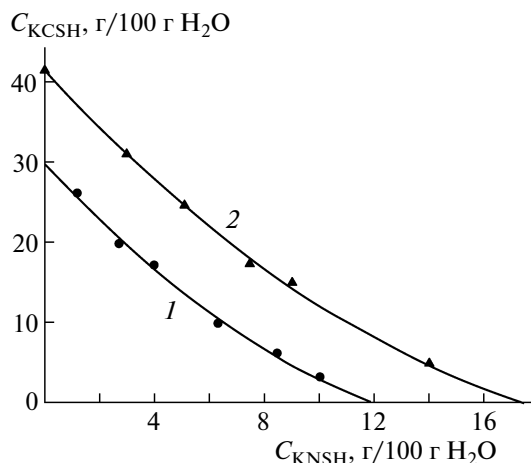


Рис. 1. Кривая совместной растворимости KCSH и KNSH, изотермы при 35°C (1) и 50°C (2).

ные при выращивании серии кристаллов $\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, приведены в табл. 1.

Выращены оптически однородные кристаллы: два кристалла из раствора с соотношением компонентов KCSH:KNSH = 3.7:1 (габаритные размеры $\sim 80 \times 15 \times 12$ и $\sim 43 \times 17 \times 7$ мм), два кристалла из раствора с соотношением компонентов KCSH:KNSH = 1:2 (размеры кристаллов $\sim 35 \times 10 \times 7$ мм) и два кристалла из раствора с соотношением компонентов KCSH:KNSH = 1:1 (размеры кристаллов $\sim 37 \times 16 \times 7$ мм) (рис. 2).

Габитус смешанных кристаллов (рис. 3а) значительно отличается от габитуса кристаллов KNSH и KCSH (рис. 3б). В огранке кристаллов KCNSH наиболее выражены грани (110), $(1\bar{1}0)$ и (001). Иногда проявляются грани (201) и (011). Очевидно, что присутствие второго компонента в растворе оказывает наиболее сильное “отравляющее” действие именно на грани (110), $(1\bar{1}0)$ и (001), замедляя их рост, в то время как воздействие на другие грани гораздо менее заметно. Причины такого избирательного воздействия второго компонента на рост различных граней еще предстоит изучить.

У всех выращенных кристаллов наблюдается ярко выраженная анизотропия скоростей роста граней (110) и (001) (табл. 1). Средняя скорость роста грани (110) составляла 0.25 мм/сут, а грани (001) – 0.6 мм/сут для кристаллов, выращенных

Таблица 1. Анизотропия скоростей роста граней (110) : (001) в кристаллах KCNSH

Соотношение KCSH : KNSH в маточном растворе	3.7 : 1	1 : 2	1 : 1
Динамический режим роста	1 : 11	1 : 7.5	1 : 5.3
Статический режим роста	1 : 7.3	1 : 4.3	1 : 5

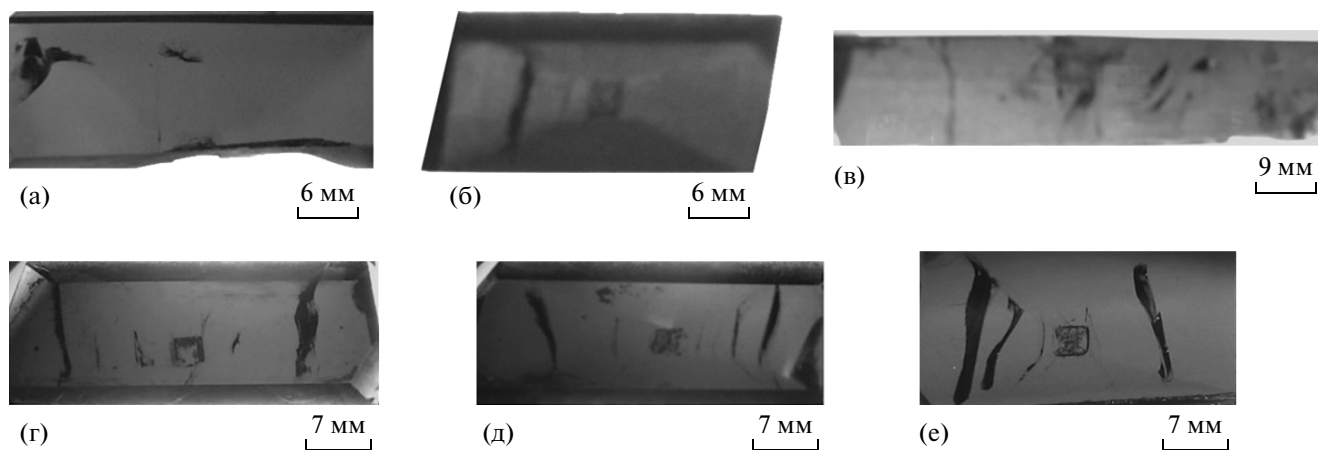


Рис. 2. Пластины кристаллов KCNSH (а, в), вырезанные вдоль направления (001), и кристаллы KCNSH (б, г, д, е), выращенные в динамическом (а, в, д) и статическом (б, г, е) режимах при соотношении в маточном растворе KCSH:KNSH 1:2 (а, б), 3.7:1 (в, г), 1:1 (д, е).

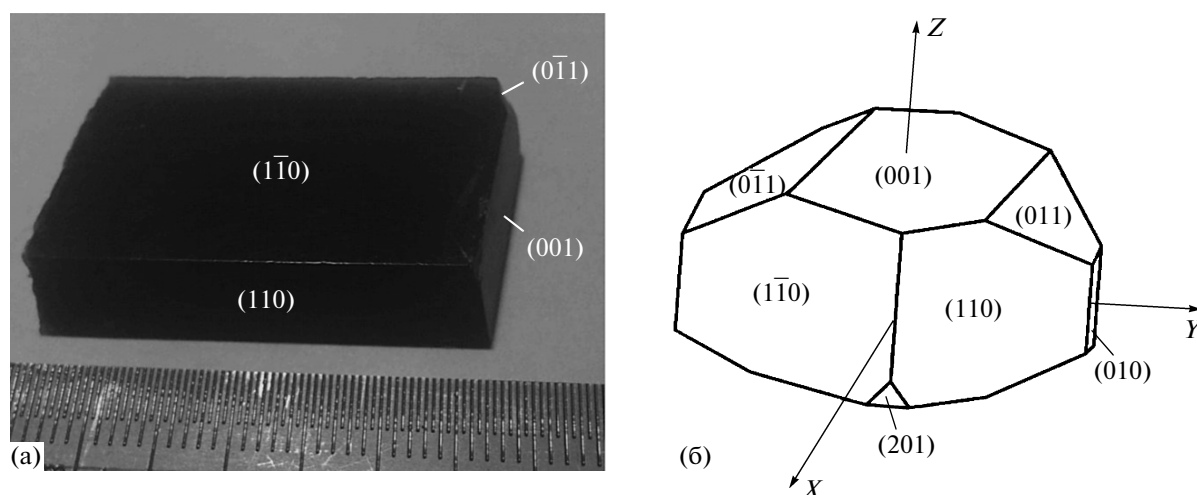


Рис. 3. Смешанный кристалл KCNSH (а) и схематическое изображение габитуса кристаллов KCSH и KNSH (б).

из растворов с соотношением компонентов KCSH:KNSH = 1:1 и 1:2, и 1.33 мм/сут — для кристаллов, выращенных из маточного раствора с соотношением компонентов KCSH:KNSH = 3.7:1.

Сектора роста граней визуально различаются по интенсивности окраски: сектор грани (110) у всех кристаллов темнее, чем сектор грани (001), что говорит о большем содержании в этих секторах атомов кобальта. Наибольшее количество трещин, включений и микротрещин обнаружено в кристалле KCNSH, выращенном из раствора с соотношением KCSH:KNSH = 3.7:1. В остальных кристаллах включения и крупные трещины наблюдались в секторах роста граней (001).

Оптические спектры пропускания кристаллов, выращенных из растворов с соотношением KCSH:KNSH = 1:2, схожи (рис. 4а): наблюдаются полосы пропускания в УФ-диапазоне ($\lambda =$

$= 200–330$ нм) с максимальной интенсивностью 72.4%, два пика в видимом диапазоне при $\lambda = 440$ и 560 нм, а также в ИК-области при $\lambda = 850$ нм.

Кристалл, выращенный из раствора с соотношением компонентов KCSH:KNSH = 3.7:1 в статическом режиме, имеет самые лучшие оптические характеристики: высокое пропускание в УФ-области (81%) и низкое в видимой области (3 и 3.8%) (рис. 4б). Кристалл, выращенный в динамическом режиме из раствора с таким же соотношением компонентов, имеет более низкое пропускание в УФ-области (70%).

Кристалл, выращенный в динамическом режиме из маточного раствора с соотношением компонентов KCSH:KNSH = 1:1, обладает высоким пропусканием в УФ-области (80.3%), но и в ИК-области имеет достаточно высокий пик (29.6%) (рис. 4в). Кристалл, выращенный в стати-

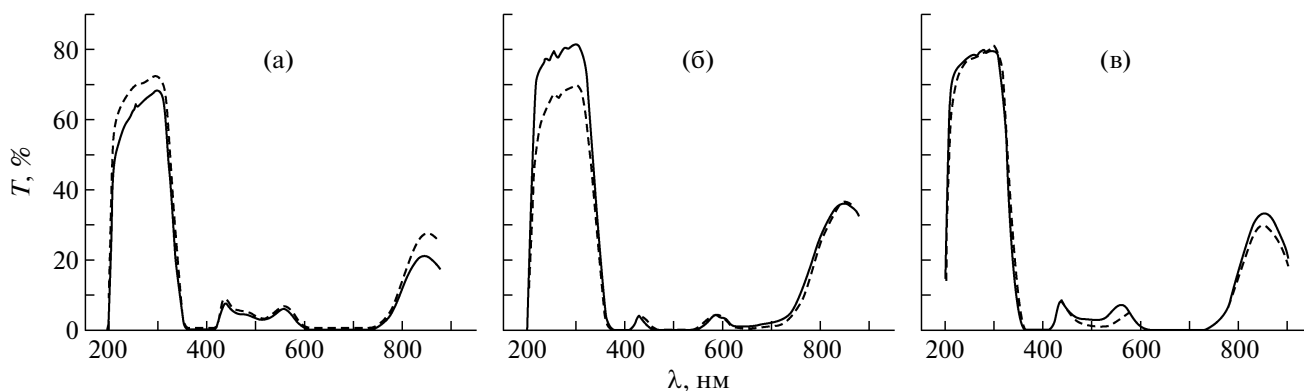


Рис. 4. Спектры пропускания кристаллов KCNSH, выращенных в статическом (—) и динамическом (---) режимах при соотношении в растворе KCSH:KNSH 1:2 (а), 3.7:1 (б), 1:1 (в).

ческом режиме из раствора такого же состава, имеет оптический спектр с более широким диапазоном пропускания в УФ-области, однако в видимой и ИК-областях пик пропускания немного выше.

У всех полученных кристаллов оптические спектры пропускания схожи. Пики, характерные для кристаллов KCSH и KNSH на длинах волн 725 нм (70%) и 495 нм (44%), стали намного ниже, и пропускание в видимой области у смешанных кристаллов не превышает 9% (для кристалла, выращенного в динамическом режиме из раствора с соотношением компонентов KCSH:KNSH = 1:2).

Результаты термогравиметрического анализа сведены в табл. 2. Для сравнения полученных результатов измерена температура дегидратации кристалла KCSH. В качестве образца использована свежеисколотая пластина кристалла, скорость нагрева составила 1 К/мин. Температура дегидратации составила $T_{\text{дег}} = 65^\circ\text{C}$, что значительно ниже $T_{\text{дег}}$ смешанных кристаллов KCNSH (табл. 2).

В результате можно сделать вывод, что смешанные кристаллы KCNSH достаточно термостойчивы, их температурный диапазон эксплуатации в качестве кристаллов для УФ-фильтров может быть выше, чем у кристаллов α -NSH и KCSH.

На рис. 5 представлены рентгеновские топограммы смешанных кристаллов KCNSH, выращенных в различных режимах и при различных соотношениях компонентов в маточном растворе.

Как видно из топограмм, в кристалле, выращенном в статическом режиме (рис. 5а), имеются дислокации, выходящие из затравки, и секториальная граница, означающая, что в кристалле присутствует неоднородность, вызванная различным входением компонентов в разные грани. Тем не менее кристалл демонстрирует весьма хорошее качество, сравнимое с качеством достаточно совершенных однокомпонентных кристаллов, выращиваемых из растворов.

Кристалл, выращенный в динамическом режиме (рис. 5б), имеет более низкое структурное совершенство. Он сильно неоднороден по составу, причем вблизи границ секторов отчетливо видны области роста фазы с другим составом, свойственные процессам изоморфного замещения. Возможной причиной этого может являться нестабильность пограничного слоя раствора вблизи граней кристалла, связанная с нестационарностью потока, которая обычно имеет место в случае принудительного и особенно реверсивного перемешивания. Из-за различия коэффициентов распределения компонентов составы раствора вблизи поверхности кристалла и в объеме раствора отличаются друг от друга, причем соотношение компонентов вблизи грани зависит от толщины диффузионного слоя. При флуктуациях скорости потока на границе диффузионного слоя будут меняться его толщина и состав раствора вблизи грани. При этом слой, выросший в предыдущий момент времени, может оказаться в контакте с раствором уже другого состава, неравновесного ему. В этом случае будет происходить частичное растворение кристалла с осаждением слоя другого состава в соответствии с механизмом реакции изоморфного замещения [10]. В отсутствие перемешивания состав раствора как в объеме, так и вблизи грани будет меняться постепен-

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа

Соотношение KCSH : KNSH в растворе	$T_{\text{дег}}, ^\circ\text{C}$	
	Порошок	Пластина
3.7 : 1	55	82
1 : 2	62	86
1 : 1	63	86

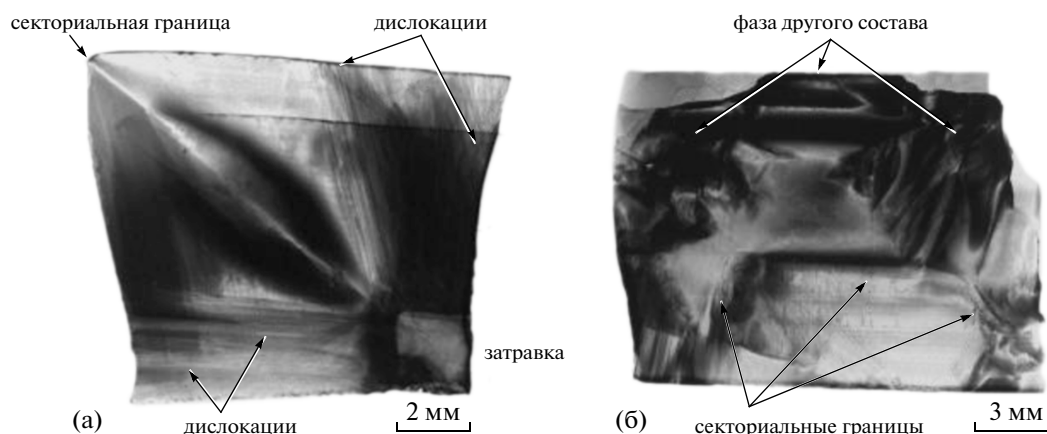


Рис. 5. Топограммы кристаллов KCSH:KNSH: а – маточный раствор KCSH:KNSH = 1:2, статический режим, б – маточный раствор KCSH:KNSH = 3.7:1, динамический режим.

но, также постепенно будет меняться и состав растущего кристалла.

ВЫВОДЫ

Впервые получены оптически однородные крупные смешанные кристаллы $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ из растворов с различным соотношением компонентов KCSH:KNSH, выращенные методом понижения температуры в разных режимах: статическом и динамическом. Выращенные кристаллы демонстрируют высокое (80%) пропускание в УФ-области, что свидетельствует об их достаточно высоком структурном совершенстве. По предварительным оценкам структуры лучшими являются кристаллы, выращенные в статическом режиме. Полученные смешанные кристаллы имеют сравнительно высокую термостабильность и хорошие оптические характеристики, позволяющие использовать их в качестве материала для УФ-фильтра.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-02-01303а, 11-02-13107-офи-м-2011-РЖД). В работе использована-

лось оборудование ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stadnicka K., Glazer A.M., Koralewski M. // *Acta Cryst.* B. 1987. V. 43. P. 319.
2. Youping H., Chen J., Genbo S., et al. // *J. Cryst. Growth.* 2001. V. 233. P. 809.
3. Genbo S., Xinxin Z., Youping H., et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. V. 35. P. 2652.
4. Wang X., Zhuang X., Genbo S., Youping H. // *Opt. Mater.* 2008. V. 31. P. 233.
5. Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Малахова Л.Ф. и др. // *Кристаллография.* 2006. Т. 51. № 2. С. 372.
6. Zhuang X., Genbo S., Youping H., Zheng G. // *Cryst. Res. Technol.* 2006. V. 41. № 10. P. 1031.
7. Polovincio I.I., Rykhlyuk S.V., Koman V.B., Karbovnyk I.D. // *J. Appl. Spectroscopy.* 2009. V. 76. № 1. P. 116.
8. Kirfel A., Klapper H., Schaefer W., Schwabenslaender F. // *Z. Kristallogr.* 1998. B. 213. S. 456.
9. Григорьева М.С., Волошин А.Э., Руднева Е.Б. и др. // *Кристаллография.* 2009. Т. 54. № 4. С. 679.
10. Voloshin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Glikin A.E. // *J. Cryst. Growth.* 2004. V. 261. № 1. P. 105.