## ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ им. А.В. ШУБНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

## Маноменова Вера Львовна

УДК 548.5

# Рост, структура и свойства кристаллов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта

Специальность 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат физико-математических наук А.Э. Волошин

Москва

2013 г.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ О КРИСТАЛЛАХ	
СУЛЬФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	18
1.1 Спектральные характеристики простых и сложных сульфатов	
переходных металлов	18
1.2 Кристалл α-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	20
1.2.1 Анализ фазовых диаграмм системы NiSO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O и	
$NiSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$	20
1.2.2 Анализ фазовой диаграммы системы NiSO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O.	21
1.2.3 Габитус и структура кристалла α-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	25
1.2.4 Оптические свойства α-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	28
1.2.5 Исследования дегидратации α-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	31
1.2.6 Рост кристаллов α-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	41
1.3 Кристаллы никелевого и кобальтового семейств солей Туттона	43
1.3.1 Анализ фазовых диаграмм систем $Me^{II}SO_4 - Me^{I}_2SO_4 -$	
$H_2O$ (Me <sup>II</sup> – Ni, Co; Me <sup>I</sup> – K, NH <sub>4</sub> , Rb)	44
1.3.2 Данные о растворимости двойных солей	
$Me_{2}^{I}Me_{2}^{II}(SO_{4})_{2}$ ·6H <sub>2</sub> O (Me <sub>1</sub> <sup>II</sup> – Ni, Co; Me <sub>1</sub> <sup>I</sup> – K, NH <sub>4</sub> , Rb) в воде	53
1.3.3 Габитус и структура Me <sup>I</sup> <sub>2</sub> Me <sup>II</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	54
1.3.4 Оптические свойства кристаллов $Me_2^IMe_2^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	56
1.3.5 Рост кристаллов Me <sup>I</sup> <sub>2</sub> Me <sup>II</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	60
1.3.6 Термическая стабильность кристаллов $Me^{I_2}Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	64
Выводы к Главе 1 и постановка задачи	66
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	70
2.1 Методики исследований водных растворов	70
2.2 Методики выращивания кристаллов из водных солевых растворов.	73
2.3 Методики исследования кристаллических образцов	74
ГЛАВА 3. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	
NiSO4·6H2O, НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ СОЛЕЙ ТУТТОНА И	
РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ	83
3.1 Синтез кристаллизационных растворов	83
3.2 Температурные зависимости растворимостей солей в воде	84
3.2.1 Температурные зависимости растворимости в воде	
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	85

3.2.2 Температурная зависимость растворимости в воде	
$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	87
3.2.3 Температурные зависимости растворимостей в воде солей	
$Me_{2}^{I}Ni(SO_{4})_{2}\cdot 6H_{2}O$	88
3.3 Температурные зависимости плотностей насыщенных водных	
растворов солей	90
3.2.1 Зависимость плотности насыщенного водного раствора	
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O от температуры	91
3.2.2 Зависимости плотностей насыщенных водных растворов	
$Me_{2}^{I}Ni(SO_{4})_{2}$ ·6H <sub>2</sub> O и K <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O от температуры и	
концентрации	92
3.4 Рост кристаллов $\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Me <sup>I</sup> <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O и	
$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	92
Выводы к Главе 3	99
ГЛАВА 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ	
α-NiSO4·6H2O, НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ СОЛЕЙ ТУТТОНА	1(
4.1 Спектральные характеристики кристаллов	1(
4.2 Термостабильность кристаллов	1(
4.2.1 Термостабильность кристаллов α-NSH	1(
4.2.2 Кристаллы Me <sup>I</sup> <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O и	
$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1(
4.3 Исследование анизотропии микротвердости кристаллов методом	
микроиндентирования	11
4.3.1 Некоторые данные о микротвердости кристалла α-NSH	11
4.3.2 Исследование микротвердости кристалла ANSH	11
4.3.3 Исследование микротвердости кристалла CNSH	1
4.4 Исследование линейных коэффициентов теплового расширения	
кристалла CNSH	11
Выводы к Главе 4	11
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ	
НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ СОЛЕЙ	1
5.1 Кристаллическая структура $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	11
5.2 Связь структурных особенностей кристаллов Me <sup>1</sup> <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O и	
$Me^{I}_{2}Co(SO_{4})_{2}$ ·6H <sub>2</sub> O со значениями начальной температуры	
легилратации	1
5.3 Исслелование реальной структуры кристаллов метолом	•
проекционной рентгеновской топографии	1′

Выводы к Главе 5	130
ГЛАВА 6. ВЫБОР КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ УФ ФИЛЬТРОВ В	
ПРИБОРАХ СОЛНЕЧНО-СЛЕПОЙ ТЕХНОЛОГИ,	
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ РОСТА КРИСТАЛЛОВ,	
ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	132
6.1 Отработка методики выращивания кристаллов α-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	133
6.1.1 Влияние режимов снижения температуры на свойства	
кристаллов α-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	133
6.1.2 Разработка технологии ускоренного роста кристаллов	
$\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	139
6.2 Отработка технологии роста кристаллов $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	142
6.2.1 Подбор методики очистки исходного сырья	142
6.2.2 Подбор температурных режимов роста $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	147
6.2.3 Влияние значения pH раствора на образование видимых	
дефектов и оптические свойства кристаллов Cs <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	149
6.2.4 Подбор режимов роста кристаллов Cs <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O на	
основании полученных данных	153
6.3 Отработка технологии роста кристаллов K <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	155
6.3.1 Методика очистки исходного сырья	155
6.3.2 Влияние рН раствора на образование дефектов и	
оптические свойства кристаллов K <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	157
6.3.3 Подбор температурных режимов роста кристаллов	
$K_2Co(SO_4)_2$ ·6H <sub>2</sub> O и реальная структура выращенных кристаллов	162
6.4 Практическое применение результатов исследований	165
6.4.1 Разработка солнечно-слепых объективов	165
6.4.2 Подготовка производства кристаллов простых и сложных	
сульфатов никеля и кобальта	168
Выводы к Главе 6	170
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	173
Литература	176
ПРИЛОЖЕНИЕ А Составы равновесных фаз системы $N_1SO_4 - H_2SO_4$	
$-H_2O$	187
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Электронное строение октаэдрических комплексов	101
никеля (11)	191

ПРИЛОЖЕНИЕ В Составы равновесных фаз Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NiSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O, где	
Me – NH <sub>4</sub> , K, Rb и K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -CoSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	192
Список научных работ В.Л. Маноменовой по теме диссертации	197

# Список сокращений

ANSH	сульфат аммония-никеля гексагидрат, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
CCSH	сульфат цезия-кобальта гексагидрат, Cs <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
CNSH	сульфат цезия-никеля гексагидрат, Cs <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
KCSH	сульфат калия-кобальта гексагидрат, $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
KNSH	сульфат калия-никеля гексагидрат, K <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
RCSH	сульфат рубидия-кобальта гексагидрат, Rb <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
RNSH	сульфат рубидия-никеля гексагидрат, Rb <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
α-NSH	α-фаза гексагидрата сульфата никеля, NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O
BP	включение раствора
ВСГ	вицинально-секториальная граница
ДОВ	дисперсия оптического вращения
ДП	дислокационный пучок
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА	дифференциальный термический анализ
ДТГ	дифференциальная термогравиметрия
ДТС	двукристальный топографический спектрометр
3Г	зонарная граница
масс. %	массовый процент
СГ	секториальная граница
ССТ	солнечно-слепая технология
ТАК	термоаналитический комплекс
ТΓ	термогравиметрия
ТЭН	трубчатый электронагреватель
ХЧ	химически чистый
ЦД	циркулярный дихроизм

#### **ВВЕДЕНИЕ**

На ультрафиолетовый (УФ) и вакуумно-ультрафиолетовый (ВУФ) энергии диапазон энергий квантов приходятся связей большинства соединений, фотоионизации химических В том числе энергии И фотодиссоциации, электронного возбуждения большинства атомов И молекул. Другой важной особенностью спектрального диапазона длин волн 200÷300 нм является то, что излучение Солнца в этой области практически полностью подавлено из-за поглощения в озоновом слое Земли (рисунок 1).



Рисунок 1 Спектр излучения Солнца и спектр пропускания кристалла α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (α-NSH) в диапазоне 200÷1000 нм

Использование` данного спектрального диапазона (при подавлении излучения в других диапазонах видимой и УФ областей) в приборах и диагностической аппаратуре дает уникальную возможность создания нового класса высокочувствительных приборов дистанционного анализа и диагностики [1-4]. Данная технология получила название «солнечно-слепой» (ССТ) и интенсивно развивается в мире (главным образом в США, Израиле, ЮАР и Великобритании).

Основным источником естественных помех в видимом и инфракрасном диапазоне являются солнечная радиация и тепловое излучение посторонних объектов. Вследствие активного поглощения верхними слоями земной атмосферы излучения солнечно-слепого диапазона интенсивность солнечного света в этой области вблизи земной поверхности практически равна нулю. Таким образом, использование солнечно-слепой области спектра обеспечивает нулевой уровень фоновых шумовых помех, что позволяет использовать чрезвычайно высокие коэффициенты усиления, обеспечивая исключительную чувствительность дистанционной аналитической И регистрирующей фотоприемной аппаратуры.



Рисунок 2 Коронный электрический разряд (невидимый глазу) на проводах высоковольтной ЛЭП, наблюдаемый при помощи УФ-детектора

Типичными объектами наблюдения приборов солнечно-слепой технологии являются электрический разряд и пламя, поскольку именно они имеют заметную составляющую излучения в интервале 250÷280 нм. Этим определяется и круг применений приборов: они используются ДЛЯ дистанционной инспекции линий электропередачи (рисунок 2), анализа загрязнений углеводородного сырья, диагностики онкологических заболеваний и др. Кроме того, одним из важнейших применений солнечнослепых детекторов является создание на их основе приборов, отслеживающих траекторию движения ракет и реактивных снарядов, что позволяет создавать системы активной защиты военной техники, а также обеспечивать защиту ядерных реакторов и опасных производств от террористических атак.

В качестве материалов для детекторов солнечно-слепого диапазона используются различные материалы (например, AlGaN, SiC, алмаз) [2, 3, 5-7], при этом только у алмаза спектральная чувствительность не выходит за пределы рабочей области. Однако при испытаниях алмазных датчиков оказалось, что получение стабильного уровня фотоответа затруднено в связи с неконтролируемыми зарядовыми флуктуациями в объеме кристалла и изменениями его поверхностного сопротивления с течением времени [8].

При использовании прочих фотоприемников принципиально необходимым элементом устройств является эффективный зонный фильтр, прозрачный в области 200÷300 нм и непрозрачный в других диапазонах. Именно зонная фильтрация позволяет поддерживать высокое соотношение сигнал/шум и добиваться гигантских (до 10<sup>8</sup> раз) коэффициентов усиления в УФ диапазоне, обеспечивая уникальную чувствительность аппаратуры.

Ранее в качестве УФ фильтров наиболее часто использовались фильтры на основе стекол. Однако стеклянные светофильтры, пропускающие на длинах волн от 300 до 500 нм, полностью поглощают излучение в дальнем УФ диапазоне и имеют паразитический пик пропускания в интервале длин волн от 700 до 1500 нм. Также недостатком фильтров на основе стекол размытые полосы пропускания. Это являются края снижает ИХ эффективность при применении в приборах солнечно-слепой технологии, которая основана на регистрации УФ излучения с длинами волн от 200 до 280 нм, отсутствующими в спектре солнечного света.

Первым кристаллом, успешно использованным в качестве оптического фильтра солнечно-слепого диапазона, стал кристалл α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (α-NSH) [9]. Однако его низкая термическая устойчивость и высокая

гигроскопичность мотивировали поиск других материалов для солнечнослепых фильтров, в результате которых были найдены два кристалла:  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KNSH) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (ANSH), обладающие нужными свойствами [10-12]. Спектральные характеристики этих кристаллов, принадлежащих к никелевому семейству солей Туттона (Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O), и кристалла α-NSH достаточно близки, при этом KNSH и ANSH имеют более высокие температуры начала разложения и существенно меньшую гигроскопичность. Способы применения и получения кристаллов α-NSH, KNSH и ANSH запатентованы в США и KHP [13-15].

Необходимость функционирования приборов в солнечно-слепом диапазоне длин волн при наличии солнечной засветки в смежных диапазонах требует глубины фильтрации паразитного излучения на уровне 10<sup>-15</sup> и более при пропускании в рабочем диапазоне на уровне от 20 до 70 %. Исключительные требования к фильтрации вызваны предельной чувствительностью датчиков, которая составляет величину 10<sup>-18</sup> Вт·см<sup>2</sup>/Гц<sup>1/2</sup>.

Также, особые требования предъявляются к качеству кристаллов в связи с типичными условиями эксплуатации приборов: в интервале температур от -65 °C до +85 °C и в условиях повышенной вибрации и ударов, что обусловлено их широким применением в составе бортовой аппаратуры авиационной техники. По этой причине качеству кристаллов должно быть уделено особое внимание – кристаллы не должны содержать трещин и крупных включений, должны быть структурно и химически устойчивы в заданном интервале температур.

Целью данной работы являлось создание кристаллических материалов на основе простых и сложных сульфатов переходных металлов с высоким коэффициентом пропускания в интервале длин волн 240÷290 нм и низким – в видимой области спектра для использования в качестве оптических фильтров УФ диапазона.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- на основе анализа литературных данных определить в классе простых и сложных сульфатов переходных металлов соединения, перспективные для поиска новых материалов для оптических фильтров УФ диапазона;

- проанализировать имеющиеся литературные данные о фазовых диаграммах: NiSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NiSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CoSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, изучить условия фазовых равновесий в выбранных интервалах температур и составов, исследовать свойства растворов, влияющие на процесс кристаллизации;

- разработать методики синтеза исходных соединений:  $Me_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs),  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и выращивания кристаллов из их растворов, а также кристалла  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O; получить образцы кристаллов, исследовать их структурные и оптические свойства и термическую устойчивость;

- по совокупности критериев технологичности, эффективности и термической устойчивости из ряда соединений:  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs), K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, выбрать кристаллы, перспективные для создания оптических фильтров УФ диапазона для применения в приборах солнечно-слепой технологии;

 изучить влияние состава растворов и условий роста кристаллов на их структурное совершенство и функциональные свойства, оптимизировать условия их выращивания и разработать технологии производства.

#### Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые определены условия (составы и режимы предкристаллизационной подготовки растворов, интервалы и скорости снижения температуры, значения начального пересыщения, скорости перемешивания), позволяющие выращивать кристаллы  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  высокого структурного совершенства и с высоким коэффициентом оптического пропускания в солнечно-слепой

области спектра. Впервые установлены температурные зависимости плотности водных растворов  $Me_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs),  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и растворимости  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

2. Уточнена кристаллическая структура  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Установлена связь термической устойчивости кристаллов семейства никелевых и кобальтовых солей Туттона со степенью искажения октаэдра  $Ni[H_2O]_6$ , определяемой расстоянием от катиона  $Ni^{2+}$  до двух наиболее удаленных молекул воды.

3. Впервые установлены общие характеристики реальной структуры кристаллов  $Me_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Me – K, Rb, Cs) и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ :

- слабо выраженные секториальная, вицинально-секториальная и зонарная неоднородности;

- плотность дислокаций ~  $10^2$  см<sup>-2</sup>;

- отсутствие блоков и двойников.

4. Впервые определены следующие физические зависимости и свойства:

- оптические спектры пропускания кристаллов  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в интервале длин волн 200÷3000 нм;

- сравнительная термическая устойчивость кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs), K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

- значения микротвердости и характер разрушения кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

- значения коэффициентов термического расширения кристалла Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

- зависимость пропускания кристаллов Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>⋅6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>⋅6H<sub>2</sub>O в УФ диапазоне от pH ростового раствора;

- зависимость пропускания кристалла α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в УФ диапазоне от содержания в нем примесей.

 5. Впервые показана возможность эффективного применения кристалла K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>⋅6H<sub>2</sub>O в качестве оптического фильтра в составе солнечно-слепого объектива.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Методологические основы поиска и создания кристаллов для эффективных оптических фильтров УФ диапазона, применяемых в приборах солнечно-слепой технологии, включающие:

- выбор перспективных соединений в классе простых и сложных сульфатов переходных металлов;

- определение условий кристаллизации соединений  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs), K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на основе анализа фазовых диаграмм, измерений температурных зависимостей растворимости и плотности растворов, изучения влияния пересыщения, pH растворов и содержания примесей на структурное совершенство кристаллов;

 изучение оптических спектров пропускания и термической устойчивости кристаллов, определяемой по температуре начала их дегидратации.

2. Результаты экспериментальных исследований структурных и физических свойств кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs), K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

3. Установленная связь между составом кристаллов, условиями их выращивания, элементами кристаллической и реальной структур и физическими свойствами, выраженная в зависимостях:

- структурных характеристик кристаллов от природы катиона щелочного металла в ряду никелевых солей Туттона;

- термической устойчивости от структурных характеристик кристаллов в ряду никелевых солей Туттона;

- реальной структуры кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O от условий выращивания (предварительной очистки сырья, рН растворов, температурного режима);

- прозрачности в солнечно-слепом диапазоне спектра кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O от их структурного совершенства;

4. Создание материалов для оптических фильтров УФ диапазона, включая:

- выбор условий выращивания кристаллов  $\alpha$ -NSH, CNSH и KCSH с размерами не менее  $95 \times 115 \times 40$  мм<sup>3</sup> и максимальным пропусканием в интервале длин волн 240÷280 нм не ниже 0,85 см<sup>-1</sup>;

- эффективность и способы применения оптических фильтров из кристаллов α-NSH, CNSH и KCSH в составе солнечно-слепых объективов.

#### Практическая значимость работы

Установленные в ходе проведенных исследований зависимости между функциональными свойствами кристаллов, их структурным совершенством и условиями выращивания могут быть использованы при создании оптических материалов на основе кристаллов солей Туттона других переходных металлов.

Применение разработанных технологий выращивания новых кристаллов и созданных на их основе солнечно-слепых оптических фильтров на порядок (с 2·10<sup>-16</sup> Bт/см<sup>2</sup> до 2·10<sup>-17</sup> Bт/см<sup>2</sup>) повысило чувствительность приборов, что впервые дало возможность при дистанционной диагностике слабо излучающих объектов определять их частотные характеристики, траекторию и скорость движения в реальном времени.

Оптические фильтры из кристаллов α-NSH и KCSH и солнечно-слепые объективы внедрены в производство УФ детектора «Корона» в ЗАО НТЦ «Реагент».

Основная часть работы была выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2013 годы» (ФЦП):

- Государственный контракт от 10.11.2005 г. № 02.435.11.202 «Создание оптических фильтров на основе кристаллов сульфатов элементов ІІ-й группы»;

- Государственный контракт от 07.08.2007 г. № 02.523.12.3004 «Разработка промышленных технологий производства кристаллических материалов фотоники УФ диапазона и универсальных модулей на их основе для монофотонных приборов».

#### Личный вклад диссертанта

При личном участии автора выполнены следующие этапы работы:

- исследование температурных зависимостей растворимости в воде солей NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, а также получение зависимостей плотностей насыщенных водных растворов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O от температуры;

- разработка методик выращивания кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

- экспериментальные исследования структурных и физических свойств кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

- исследование связи структурных особенностей кристаллов ряда Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Me<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O со значениями начальных температур дегидратации;

- исследование влияния условий роста кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на их реальную структуру и некоторые свойства;

 - разработка технического задания на изготовление устройства управления кристаллизационными установками и модернизации ростовых установок и проведение их испытаний.

#### Публикации

По материалам диссертации было опубликовано 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 11 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях. По результатам работы получено 5 патентов на изобретения и полезные модели.

#### Апробация работы

Результаты работы докладывались на:

- XI Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 14-17 декабря 2004 г.;

- XX Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Italy, Florence, 23-31 August 2005;

- II Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия», Санкт-Петербург, 1-5 октября 2007 г.;

- XIII Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 17-21 ноября 2008 г.;

- Международном минералогическом семинаре «Минералогическая интервенция в микро- и наномир», Сыктывкар, 9-11 июня 2009 г.;

- III International Conference «Crystal materials 2010», Kharkov, Ukraine May 31 - June 3, 2010;

- XIV Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 6-10 декабря 2010 г.;

- Конференции стран СНГ по росту кристаллов, Харьков, 1-5 октября 2012 г.;

- Конкурсе научных работ ИК РАН в 2011 г. (премия им. Б.К. Вайнштейна)

### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, основных результатов и выводов, списка использованной литературы, приложений и списка научных работ автора по теме диссертации.

# ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ О КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1.1 Спектральные характеристики простых и сложных сульфатов переходных металлов

Необходимым элементом приборов солнечно - слепой технологии является эффективный зонный фильтр, прозрачный в области 200÷300 нм и непрозрачный в соседних диапазонах, поэтому требовалось выбрать кристаллические материалы, обладающие такими оптическими свойствами. Поиск проводился в классе простых и сложных сульфатов переходных металлов, выбор осуществлялся на основании литературных данных (таблица 1.1).

Данные, приведенные в таблице 1.1, указывают на то, что наиболее перспективными материалами для солнечно-слепых фильтров являются  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O  $(\alpha$ -NSH).  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH) кристаллы И  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (ANSH), которые прозрачны в области 200÷300 нм и имеют полосы поглощения в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах. Характер спектра поглощения кристалла Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (RNSH) в интервале 1000÷1300 нм исследован не был, однако, учитывая то, что RNSH и кристаллы KNSH и ANSH изотипны, и максимумы их полос поглощения в диапазоне 200÷1000 нм близки, то кристалл RNSH также может быть перспективен для использования в качестве УФ зонного фильтра. Кроме этого большой интерес представляют как практически неисследованный ранее кристалл Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, продолжающий никелевый ряд солей Туттона, так и представители кобальтового семейства солей Туттона поскольку октаэдрический комплекс  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $(Me_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O),$ присутствующий в структурах обладает данных кристаллов, также необходимыми спектральными характеристиками (таблица 1.1).

Таблица 1.1 Положения максимумов полос поглощения кристаллов простых и сложных сульфатов переходных металлов в диапазоне 250÷1300 нм

	Положения максимумов полос				
Соетинение					
Соединение	УФ	Видимый	ИК	Истонник	
	излучение	свет	излучение	ИСТОЧНИК	
CsTi(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O		493			
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O			820		
CuSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O		588		[16]	
$CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	391	562			
$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	571	502			
$\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	390	649, 714	1180	[17]	
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$ ·6H <sub>2</sub> O	392	633, 709	1124		
$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	385	643, 707	1120	[10, 18]	
Rb <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	385	642, 708		[18]	
$RbCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$		707			
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	263	405, 571, 702			
NH <sub>4</sub> Mn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		476		[16]	
$CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$					
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$			970, 1190		
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ - комплекс	340	520	1230		

1.2 Кристалл α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

1.2.1 Анализ фазовых диаграмм системы NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

Выбор условий роста кристаллов, таких как состав раствора и температурная область кристаллизации, невозможен без анализа фазовых диаграмм их водно-солевых систем. В данном разделе приведены результаты исследований фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентной систем, в которых возможна кристаллизация α-NSH.

В работе [19] было впервые проведено детальное исследование NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O в интервале температур  $T = -5 \div +110$  °C системы при давлении. В указанном температурном диапазоне были атмосферном обнаружены 4 стабильные И 4 метастабильные твердые фазы. представляющие собой 8 различных гидратов сульфата никеля. Температуры фазовых переходов и равновесные фазы указаны в таблице 1.2.

Точка на фазовой диаграмме	Равновесные твердые фазы	Вид равновесия	Т фазового перехода, °С	С <sub>NiSO4</sub> , г/100 г H <sub>2</sub> O
E	Лед – NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	стабильное	-3,15	26,3
F	$NiSO_4 \cdot 7H_2O - \alpha - NiSO_4 \cdot 6H_2O$	стабильное	+29,1	43,7
G	$\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O – $\beta$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	стабильное	+60,3	57,0
L	$\beta \text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	метастабильное	+98	79,3
K	$\beta$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O – NiSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	метастабильное	+97,2	78,5
J	$\beta$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O – NiSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	метастабильное	+96,4	78,0
Ι	$\beta$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O – NiSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	метастабильное	+90,3	73,1
Н	$\beta$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O – NiSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	стабильное	+84,8	69,0

Таблица 1.2 Фазовые переходы в системе NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O [19]

Кривая растворимости сульфата никеля в воде, полученная в [19], показана на рисунке 1.1. Стабильные фазы отображены на ней сплошными линиями, метастабильные – пунктирными.



Рисунок 1.1 Кривая растворимости NiSO<sub>4</sub> в воде [19]

В более поздних работах [20, 21] температуры фазовых переходов были уточнены: переходу NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O –  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (т. F) соответствует T = +31,5 °C, а температура превращения  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O –  $\beta$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (т. G) составляет +53,3 °C.

Из этих данных следует, что температурный диапазон стабильного роста кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O из водных растворов сульфата никеля заключен в интервале T = +53,3 ÷ +31,5 °C.

1.2.2 Анализ фазовой диаграммы системы NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

Исследования фазовой диаграммы растворимости тройной системы  $NiSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  проводились различными авторами в температурном интервале от 0 до +90 °C [22-24]. Первые изотермы растворимости данной системы были получены для температур +25 и +50 °C [22], их графическое

изображение представлено на рисунке 1.2 (стабильные равновесия отображены сплошными линиями, метастабильные – прерывистыми).



Рисунок 1.2 Изотермы растворимости  $NiSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  [22]

+25 °C Изотерма характеризуется наличием шести кривых растворимости, четыре из которых соответствуют стабильным равновесиям, метастабильным. Устойчивым твердым фазам +25 °C две \_ при соответствуют следующие ветви фазовой диаграммы: GA – NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, AB NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, BC – NiSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, CK – NiSO<sub>4</sub>. Область существования метастабильной фазы NiSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O характеризуется кривой DF, а ветвь BE (продолжение AB) отвечает за метастабильную фазу NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Растворимость сульфата никеля максимальна в отсутствие серной кислоты (область существования  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ), при появлении в растворе  $H_2SO_4$  растворимость  $NiSO_4$  начинает резко снижаться. При высоких концентрациях серной кислоты (более 70 масс. %) растворимость  $NiSO_4$  уже не превышает долей процента.

При +50 °C исчезает фаза NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, кривая растворимости гексагидрата сульфата никеля теперь начинается в т. А, соответствующей отсутствию в водном растворе серной кислоты. Так же как и при +25 °C растворимость сульфата никеля в этой точке максимальна. В остальном общий вид изотерм растворимостей NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при +25 и +50 °C сходен за исключением того, что с ростом температуры растворимость всех существующих кристаллических фаз повышается.

При температуре T = +90 °C в данной тройной системе были обнаружены только две стабильные твердые фазы: NiSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и NiSO<sub>4</sub> [22].

Позднее авторами работы [23] были исследованы изотермы растворимости системы NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при 0, +20, +40 и +80 °C. Составы насыщенных растворов, равновесных с существующими при данных температурах твердыми фазами, представлены в Приложении А (таблицы А.1-А.4).

После этого тройная система NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O вновь была исследована другими авторами при 0 и +25 °C [24].

В данной работе при 0 °С было найдено существование равновесных твердых фаз NiSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, не обнаруженных в [23]. Это может объясняться тем, что в работе [23] область исследованных составов жидких фаз была неполной и ограничивалась содержанием серной кислоты, равным 50,92 масс. %, тогда как моногидраты сульфата никеля и серной кислоты были выявлены при концентрациях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, превышающих 52,88 масс. % [24]. В остальном данные по растворимости при 0 °С в работах [23] и [24] достаточно хорошо согласуются между собой.

При +25 °C области существования стабильных фаз: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и NiSO<sub>4</sub> и точки фазовых переходов [24] довольно точно совпадают с результатами, полученными в работе [23]. Однако в [24] ограничились тем, что зафиксировали метастабильную фазу NiSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O при

концентрациях серной кислоты ≈ 45÷50 масс. %, но не исследовали отвечающую данной фазе ветвь кривой растворимости.

Изотермические разрезы фазовой диаграммы NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при 0 и +25 °C, полученные в [24], показаны на рисунках А.1 и А.2 (Приложение А).

В сводную таблицу 1.3 помещены данные о существующих стабильных и метастабильных фазах, найденных в системе NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при температурах от 0 до +90 °C [22-24].

Таблица 1.3 Твердые фазы, образующиеся в системе  $NiSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  в интервале  $0 \div +90$  °C

T °C	Твердые фазы			
1, C	Стабильные	Метастабильные	ИСТОЧНИК	
0	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, $\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	- [2:		
U	$NiSO_4 \cdot 7H_2O, NiSO_4 \cdot 6H_2O, NiSO_4 \cdot H_2O, H_2SO_4 \cdot H_2O$	_	[24]	
+20	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, $\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-	[23]	
⊥25	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[22]	
$\pm 2J$	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[24]	
±40	a-NiSO.:6H2O NiSO.:2H2O	$NiSO_4 \cdot 5H_2O$ ,	[23]	
T <b>H</b> 0	u-111504 01120; 111504 21120	4NiSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	[23]	
+50	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[22]	
+80	β-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	_	[23]	
+90	NiSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub>	_	[23]	

Сравнивая данные, заключенные в таблицах 1.2, 1.3 и А.1-А.4 (приложение А), можно сделать вывод, что добавление серной кислоты в систему NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O приводит к следующим изменениям:

- растворимость существующих при определенной температуре сульфатов никеля резко падает с ростом концентрации кислоты;

- возникают новые стабильные кристаллические фазы:  $NiSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot H_2O$  и  $NiSO_4$ , причем с увеличением содержания серной кислоты число молекул воды в гидратах сульфата никеля падает;

- область кристаллизации  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O расширяется, т.к. нижняя температурная граница существования этой фазы сдвигается с +31,5 до 0 °C.

К сожалению, авторы работ [22] и [24] не уделили должного внимания определению полиморфных модификаций твердой фазы NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. В работе [23], где были выявлены области существования стабильных  $\alpha$  и  $\beta$ -модификаций NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, не был исследован большой температурный интервал (+40 ÷ +80 °C) фазовой диаграммы тройной системы. Поэтому остается невыясненным вопрос, происходит ли расширение области кристаллизации  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O за счет сдвига верхней температурной границы существования этой фазы в сторону T > +53,3 °C.

1.2.3 Габитус и структура кристалла  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

Кристалл  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, окрашенный в насыщенный изумруднозеленый цвет, относится к тетрагонально-трапецоэдрическому классу симметрии 422, имеет пространственную группу P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2. Параметры элементарной ячейки: a = 6,783 Å, c = 18,288 Å, V = 841,4(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4, d = 2,075 г/см<sup>3</sup> [25-28]. На рисунке 1.3 представлен габитус кристалла [9].



Рисунок 1.3 Габитус кристалла α-NSH [9]

Структуру  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O образуют слои, состоящие ИЗ слабо искаженных октаэдров  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  и тетраэдров  $[SO_4]^{2-}$ , перпендикулярные оси с. Каждый октаэдр  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  соединен посредством сети водородных связей с 4 сульфатными группами, лежащими с ним в одной плоскости (001), спайности  $[SO_4]^{2^-}$ , являющейся плоскостью (рисунок 1.4), И двумя расположенными в верхнем и нижнем слое. Связям Ni октаэдра с сульфатными группами, лежащими в плоскости (001), соответствуют четыре наикратчайших расстояния Ni-S [28].



Рисунок 1.4 Расположение сульфатных групп вокруг никелевого октаэдра внутри одного слоя в плоскости (001) [27]

Атомы O(1), O(2) и O(3) принадлежат молекулам воды, O(4) и O(5) – сульфатным группам. Каждый из атомов O(2) и O(3) посредством двух водородных связей соединен с атомами O(4) и O(5), выступающими в роли акцепторов. Для O(1) акцепторами являются O(5) и кислород из молекулы воды соседнего координационного полиэдра O(3). То есть данная структура состоит из слоев, состоящих из  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[SO_4]^{2-}$  – групп, связанных между собой не только внутри каждого слоя, но также и между слоями; причем водородные связи между слоями не менее сильны, чем водородные связи, действующие внутри одного слоя [27, 29].

Слои укладываются таким образом, что координационные полиэдры Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> группируются вокруг оси 4<sub>1</sub>, сульфатные группы следующего слоя

располагаются над Ni( $H_2O$ )<sub>6</sub> вдоль [001], чередование происходит каждые с/2 (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 Проекция полиэдров  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[SO_4]^{2-}$  на плоскость (010) [27]

Атомы O(1) и O(3) молекул воды образуют вдоль осей  $4_1$  правовинтовые спиралевидные фрагменты, которые, по мнению авторов, вносят основной вклад в оптическую активность кристалла  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O [27].

Было обнаружено, что в кристаллической структуре  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O присутствует наименее искаженный по форме  $[SO_4]^{2-}$  – тетраэдр среди известных структур сульфатов переходных металлов [28].

В работе [30] было проведено сравнение кристаллических структур двух полиморфных модификаций: тетрагональной –  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и моноклинной –  $\beta$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, пространственная группа C2/c (Z=8), с целью выявления причины различной стабильности этих фаз. Было обнаружено, что причина более низкой устойчивости  $\beta$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, самопроизвольно переходящего в тетрагональную  $\alpha$ -форму NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O уже при T ≥ +35 °C [31], кроется в отсутствии связей между никелевыми полиэдрами, принадлежащими соседним слоям (что реализуется у  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

посредством связей O(1)-O(3)). При этом в β-фазе NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O молекулы воды никелевого октаэдра тоже образуют 10 водородных связей с сульфатными группами [30].

#### 1.2.4 Оптические свойства $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O – одноосный отрицательный кристалл. В таблице 1.4 указаны значения показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей в зависимости от длины волны проходящего излучения [32], а на рисунке 1.6 представлены графики зависимостей показателя преломления для обыкновенного луча и двупреломления от длины волны распространяющегося в кристалле излучения [33].

Таблица 1.4 Значения показателей преломления n<sub>o</sub> и n<sub>e</sub> в зависимости от длины волны проходящего излучения [32]

n <sub>o</sub>			n <sub>e</sub>		
λ=658,3 нм	λ=689 нм	λ=486,2 нм	λ=658,3 нм	λ=689 нм	λ=486,2 нм
1,5078	1,5109	1,5173	1,4844	1,4873	1,4930



Рисунок 1.6 Дисперсии показателей преломления α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. а – дисперсия показателя преломления обыкновенной волны, б – дисперсия двупреломления [33]

Спектры поглощения, циркулярный дихроизм и оптическая активность кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O детально исследовались в ряде работ [27, 33-36].

Полосчатый спектр поглощения  $\alpha$ -NSH в интервале от 200 до 1100 нм определяется присутствием в структуре этого кристалла октаэдра  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  [27, 34, 37].

Диаграмма энергетических уровней для данного октаэдрического комплекса с конфигурацией d<sup>8</sup> и схема заполнения d-орбиталей в основном состоянии показаны в приложении Б (рисунки Б.1 и Б.2) [37]. Свободный двухвалентный ион никеля в октаэдрическом окружении имеет два неспаренных электрона. Из диаграммы энергетических уровней для иона с d<sup>8</sup>-конфигурацией в октаэдрическом поле следует, что возможны четыре разрешенные по спину перехода, отвечающие четырем полосам поглощения иона никеля в окружении шести молекул воды (рисунок Б.3) [37].

Теоретические и экспериментальные частоты поглощения кристалла  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и соответствующие им переходы помещены в таблице 1.5 [33, 34].

Таблица 1.5 Частоты поглощения кристалла  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и

	Расчетные	Экспериментальные значения v, см <sup>-1</sup>		
Переход	значения $\nu$ , см <sup>-1</sup>	(λ, нм)		
	[34]	[34]	[33]	
${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}$	8500	8500 (1176)	8695 (1150)	
${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{1}E_{g}(D)$	13900	14120 (708)	14005 (714)	
${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$	14150	15300 (654)	15408 (649)	
${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$	25150	25900 (386)	25000 (400)	

соответствующие им переходы

Кристалл α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O обладает циркулярным дихроизмом Δε (ЦД), заключающимся в разности поглощения право- и лево-циркулярно поляризованных лучей: Δε=(ε<sub>1</sub>-ε<sub>r</sub>) [38]. В тех случаях, когда поглощение и ЦД связаны с одним и тем же переходом, максимумы поглощения и ЦД соответствуют одной и той же длине волны. На рисунке 1.7 приведены спектры поглощения поляризованного излучения, измеренные вдоль оптической оси, и ЦД, измеренные в направлении, перпендикулярном оптической оси кристалла α-NSH [34].



Рисунок 1.7 Спектры поглощения и ЦД кристалла α-NSH. 1 – спектр поглощения излучения с вектором поляризации, направленным перпендикулярно оптической оси; 2 – спектр поглощения излучения с вектором поляризации, направленным вдоль оптической оси; 3 – спектр ЦД [34]

В работе [33] были проведены исследования циркулярного дихроизма в двух направлениях – вдоль оптической оси и перпендикулярно ей; было обнаружено, что величина ЦД в направлении, перпендикулярном оптической оси, меньше в 4,4 раза.

Результаты исследований дисперсии оптического вращения (ДОВ) кристалла α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O приведены в работах [27, 32-35]. На рисунке 1.8 представлена ДОВ, измеренная вдоль оптической оси кристалла [33].



Рисунок 1.8 Дисперсия оптического вращения вдоль [001] [33]

#### 1.2.5 Исследования дегидратации α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

Исследованию процессов, происходящих при дегидратации кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, посвящен целый ряд работ [39-45]. Поскольку данные процессы являются термодинамически неравновесными, большое влияние на их протекание оказывают условия проведения реакций разложения.

Изучение морфологических и структурных особенностей превращений, происходящих при термическом разложении α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, представляет большой интерес как с научной, так и с практической точки зрения, давая некую возможность управления процессами дегидратации данных кристаллов при помощи изменения внешних условий.

Сведения об этапах структурных превращений, протекающих при нагреве  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, достаточно противоречивы. В работах [39, 40] при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) И термогравиметрического  $(T\Gamma)$ анализа исследовались кристаллические образцы, помещенные в герметичные тигли и тигли, имеющие точечные отверстия для газообмена с окружающей средой. В работе [40] скорость нагрева образцов составляла 10 °С/мин, в [39] эти данные не приводятся; температурный диапазон всех исследований – +25 ÷ +300 °С.

Было обнаружено, что кристаллы, помещенные в герметично закрытые тигли, в данном температурном интервале теряют только 2 молекулы кристаллизационной воды:

 $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (тв.)  $\rightarrow$  NiSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (тв.) + 2H<sub>2</sub>O (жид.).

В случае использования негерметичных тиглей, когда становился возможным уход из системы испарившейся кристаллизационной воды, за первой стадией дегидратации кристаллов α-NSH, связанной с уходом 2 молекул воды, следовали еще две [39,40]:

 $NiSO_4·4H_2O (TB.) \rightarrow NiSO_4·H_2O (TB.) + 3H_2O (\Gamma a3)$ 

 $NiSO_4 \cdot H_2O(TB.) \rightarrow NiSO_4(TB.) + H_2O(\Gamma a3)$ 

Следовательно, присутствие паров воды над кристаллической поверхностью тормозит дальнейшие процессы ее термического разложения.

В работе [41] проводились ТГ исследования образцов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, представляющих собой: монокристаллы, порошок диаметром 100 мкм и гранулы, полученные путем прессования порошка при высоком давлении. Скорость нагрева образцов составляла 5 °C/мин, температурный диапазон измерений – +30 ÷ +450 °C. На основании полученных ТГ результатов строились графики, отображающие зависимости скорости изменения массы образцов от их температуры (дифференциальная термогравиметрия – ДТГ). Фазовый анализ продуктов реакции не проводился, отсутствуют упоминания об атмосфере, в которой проводились эксперименты, а также о том, являлась исследуемая система замкнутой или нет.

Анализ полученных ТГ результатов показал, что в случае нагрева порошка и гранул  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O наблюдаются три четких минимума на кривых ДТГ при температурах T = +134, +178 и +345 °C, соответствующие поэтапному уходу из кристаллической структуры 2, 3 и 1 молекулы воды. Анализ графиков ДТГ, полученных для монокристаллических образцов  $\alpha$ -NSH, выявил четыре последовательных фазовых перехода, происходящих при температурах T = +129, +187, +214 и +390 °C, соответствующих потере

1, 2, 2 и 1 молекул кристаллизационной воды [41]. Данное явление, не нашедшее подтверждения в [39, 40], объяснено не было.

В более поздней работе [45] проводилось исследование влияния скорости нагрева, давления и массы кристаллического порошка на последовательность этапов дегидратации в температурном интервале 300 ÷ 750 K (+27 ÷ +477 °C), на рисунке 1.9 представлены полученные результаты.

Как видно из рисунка 1.9, кривые ТГ и дифференциального термического анализа (ДТА) заметно преображаются в зависимости от условий проведения экспериментов. В случае нагрева порошка  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O массой 30 мг со скоростью 8 К/мин в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении (рисунок 1.9а) наблюдались три последовательных фазовых перехода, соответствующие потере 2, 3 и 1 молекул воды, что согласуется с результатами, полученными для монокристаллического порошка в [41]. Однако (рисунок 1.9б), потеря массы, соответствующая первому эндотермическому пику ДТА, возрастала с уменьшением массы образца и снижением скорости нагрева. Авторы подчеркивали, что подобное поведение кривой наблюдалось и при уменьшении размера исследуемых частиц. На рисунке 1.9в) показано, что снижение внешнего давления приводило к тому, что уже на первом этапе дегидратации происходило образование NiSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [45].



Рисунок 1.9 Кривые ДТА и ТГ α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, полученные при различных условиях эксперимента [45]:

а – масса образца m<sub>0</sub>=30 мг, скорость нагрева образца ф=8 К/мин в атмосфере воздуха; б – масса образца m<sub>0</sub>=10 мг, скорость нагрева образца ф=4 К/мин в токе N<sub>2</sub>; в – масса образца m<sub>0</sub>=30 мг, скорость нагрева образца ф=8 К/мин при пониженном давлении P=1,5×10<sup>-2</sup> Па

Авторы [42-44] искали связь между участками кристаллической поверхности, на которых при дегидратации образовывалась новая фаза, и выходами дислокаций. Эксперименты проводились в вакууме как в изотермических условиях, так и при нагреве образцов; скорость нагрева составляла 1,72 °С/мин, рабочий температурный интервал – +20 ÷ +220 °С. Для исследований использовались свежие сколы по плоскости спайности (001) монокристаллических образцов.

Было обнаружено [43], что зарождение участков дегидратации на плоскости (001) не происходит случайным образом: с большей вероятностью они формируются на изолированных и выстроенных в линию дислокациях. Причем в начальной стадии термического разложения  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O число участков дегидратации остается постоянным, а развитие процесса происходит путем их разрастания. На рисунке 1.10 показан внешний вид

дислокационных ямок травления на плоскости (001) и формирующихся в местах выхода дислокаций участков дегидратации.



Рисунок 1.10 Дегидратация на плоскости (001) α-NiSO<sub>4</sub>·6 H<sub>2</sub>O: а – выход дислокаций на плоскость (001); б – области начальной дегидратации, образующиеся в местах выхода дислокаций на плоскость (001) [43]

В работе [44] с помощью установок для проведения вакуумной термогравиметрии И оптической микроскопии, выполняемой при термостатировании образцов, была исследована кинетика изотермической дегидратации монокристаллических И порошкообразных образцов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Было обнаружено существование зависимости скорости дегидратации α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O от количества выходящих на поверхность дислокаций [44].

Влияние числа дислокаций на вид графика α=f(t), где α – доля кристаллического материала, претерпевшего разложение, для порошкообразного образца и двух монокристаллических образцов с различными значениями плотности дислокаций на плоскости (001) отражено на рисунке 1.11 [44] (в работе не указаны температуры проведения экспериментов).



Рисунок 1.11 Влияние концентрации дислокаций, выходящих на поверхность образца, на начальную скорость дегидратации. А – плотность дислокаций на плоскости (001) 10÷100 см<sup>-2</sup>; В – плотность дислокаций на плоскости (001) 10<sup>3</sup>÷10<sup>4</sup> см<sup>-2</sup>; С – порошкообразный образец [44]

Преимущественное возникновение зародышей новой фазы в местах выхода на поверхность дислокаций объяснялось снижением свободной энергии образования зародышей на этих участках [43].

Интересен также тот факт, что в данной работе в условиях вакуума ( $P \le 1,33 \cdot 10^{-4} \Pi a$ ) изотермическая выдержка монокристаллических образцов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O уже при температурах  $T = +35 \div +50$  °C приводила к образованию моногидрата:

 $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (tb.)  $\rightarrow$  NiSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (tb.) + 5H<sub>2</sub>O (газ)

На рисунке 1.12 результаты, полученные при различных температурах, изображены в виде зависимостей доли кристаллического материала, претерпевшего разложение, от времени проведения изотермического эксперимента [44].


Рисунок 1.12 Зависимость скорости дегидратации  $\alpha$ -NSH от температуры процесса [44]. A – T = +28,5 °C; B – T = +32,6 °C; C – T = +36,5 °C; D – T = +40,6 °C; E – T = +44,8 °C

Линейные участки графиков  $\alpha = f(t)$  дали авторам возможность оценить значения энергии активации (Ea) процессов дегидратации для порошкообразных образцов: Ea ~ +15±2 ккал/моль и для монокристаллических: Ea ~ +16±2 ккал/моль [44].

Эти значения были подтверждены при помощи оптической микроскопии: исследовались тангенциальные скорости роста зародышей новой фазы на грани (001) монокристаллического образца. На рисунке 1.13 представлены графики зависимостей размера зародышей (d) от времени. При температурах, превышающих +40 °C, наблюдались линейные зависимости d = f(t), при более низких температурах графики имели начальные изгибы. Среднее значение анергии активации зародышеобразования, рассчитанное с помощью уравнения Аррениуса для линейных участков графиков d = f(t), составило Ea ~ +20±4 ккал/моль [44].



Рисунок 1.13 Зависимость размера участков дегидратации от времени изотермического нагрева [44].

A – T = +32,2 °C; B – T = + 36,2 °C; C – T = +40,5 °C; D – T = +44,3 °C; E – T = +48,8 °C

График  $\alpha = f(t)$  для монокристаллических образцов, перестроенный в координатах  $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = f(t)$ , в интервале 0,001< $\alpha$ <0,96 представляет собой прямую линию (рисунок 1.14). На основании этого авторы [44] и [45] сделали вывод, что изотермический процесс дегидратации на поверхности кристаллов, подчиняющийся степенному закону зародышеобразования, описывается уравнением Аврами-Ерофеева со значением кинетического показателя степени n=2 [46]:

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^n} \tag{1.1}$$

где *k* – константа скорости разложения;

*n* – кинетический показатель степени.



Рисунок 1.14 Зависимость [-ln(1- α)]<sup>1/n</sup> от времени изотермической выдержки кристаллов α-NSH [45]

Также в работе [45] с помощью ИК спектроскопии, рентгеновской порошковой дифрактометрии и оптической микроскопии проведены детальные исследования кинетики неизотермической дегидратации и морфологических изменений, происходящих как на поверхности, так и во внутренних слоях образцов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Было определено, что в случае изменения температуры процесс дегидратации можно разбить на три этапа:

Этап I. На поверхности  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O образуется жидкая фаза – пересыщенный водный раствор NiSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, из которого выделяется кристаллический тетрагидрат. При достижении значения  $\alpha \ge 0,15$  вся поверхность покрывается NiSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, и дальнейшее разложение происходит путем продвижения реакционной поверхности вглубь образца. Параллельно начинается превращение верхнего слоя NiSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O в дигидрат, при этом затрудняется выход паров воды из внутренних областей кристалла, где происходит фазовый переход:  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O  $\leftrightarrow$  NiSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O + 2H<sub>2</sub>O.

Этап II. Образование трещин на поверхности образцов, вызванное повышением давления паров воды во внутренних слоях и возникновением каналов для их диффузии к поверхности. Число и размер трещин возрастают с увеличением скорости нагрева кристаллов. Во внутренних областях

кристаллов происходит процесс дегидратации гекса- и тетрагидратов сульфата никеля до дигидрата.

Этап III. Последовательное превращение дигидрата в моногидрат, с одновременным переходом моногидрата в ангидрит.

На основании всех вышеизложенных результатов, связанных с исследованиями процессов дегидратации  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, можно сделать следующие выводы о том, какие именно факторы влияют на закономерности протекания реакций разложения:

- температурная область дегидратации;

- изотермическим или нет является процесс;

- скорость изменения температуры при неизотермическом процессе;

- давление над поверхностью образца и состав атмосферы, при этом существенным является присутствие в ней паров воды;

- масса образца и удельная площадь его поверхности;

- структурное совершенство образца, в первую очередь – плотность дислокаций, выходящих на его поверхность;

- состояние поверхности образца, определяющееся особенностями ее механической обработки.

Анализ приведенных данных позволяет сформулировать условия проведения экспериментов по сравнению температурной устойчивости различных кристаллов методом термогравиметрии для получения корректных результатов:

- скорость нагрева, состав атмосферы и давление в процессе экспериментов должны быть неизменными для всех исследуемых образцов;

- во избежание влияния структурных особенностей кристаллической поверхности для определения начальной температуры дегидратации лучше использовать поликристаллические порошки с фиксированным размером зерна.

#### 1.2.6 Рост кристаллов $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

Литературные данные, касающиеся роста монокристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, немногочисленны. В одной из первых работ, посвященной выращиванию крупных кристаллов α-NSH для оптических фильтров, [9] ростовой процесс осуществлялся методом снижения температуры раствора в  $T = +53 \div +33 \circ C$ , интервале В качестве затравок использовались кристаллические пластины толщиной 1 мм, которые приклеивали К кристаллодержателям. Растворы готовились из соли  $NiSO_4 \cdot 6H_2O_1$ ИХ перемешивание проводилось с помощью реверсивного вращения растущего кристалла со скоростью 30 об./мин. Скорость снижения температуры растворов изменялась в пределах 0,5 ÷ 1 °С/сут. Значения пересыщения растворов и скорости роста основных граней, составляющих габитус, в работе не приводятся. Из выращенных кристаллов, размерами ДО 65×85×75 мм<sup>3</sup>, с помощью спайности (001) сколов ПО плоскости изготавливались пластинки для исследования ИХ спектральных характеристик. На рисунке 1.15 представлен спектр пропускания образца α-NSH толщиной 2 мм.



Рисунок 1.15 Спектр пропускания кристаллического образца α-NSH [9]

На фоне хорошего пропускания в ультрафиолетовой части спектра крайне высоким кажется пропускание в видимой и ИК областях, что, возможно, было связано с малой толщиной исследуемого образца.

В дальнейшем этим же коллективом авторов был разработан метод направленного роста кристаллов α-NSH цилиндрической формы с диаметром, равным диаметру требуемых оптических элементов [47]. Реактив для приготовления раствора и температурный диапазон роста были те же, что и в методике, описанной в [9].

Особенность этого метода заключалась в том, что на несколько вращающихся вокруг одной оси платформ закреплялись стеклянные цилиндрические тигли заданного диаметра с приклеенными к их донышкам круглыми затравочными пластинами. Данная конструкция погружалась в ростовой кристаллизатор с перегретым раствором, после чего раствор охлаждался, и начинался процесс роста кристаллов вдоль направления [001].

Использование такого кристаллизационного устройства позволяло за 1,5 месяца получать до 12 цилиндрических кристаллов диаметром 30÷40 мм и длиной 40 мм; средние значения нормальной скорости роста грани (001) составляли 1÷1,5 мм/сут. В работе [47] проводилось исследование спектральных характеристик оптических элементов, изготовленных из выращенных кристаллов, пропускание в УФ области некоторых из них превышало 85 %. Эта работа легла в основу патента на изобретение нового метода роста кристаллов α-NSH цилиндрической формы [13].

В работе [48] на основании анализа фазовых диаграмм NiSO<sub>4</sub>·– H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O были предложены составы ростовых растворов, для приготовления которых использовались шестиводный, семиводный и безводный сульфаты никеля. В случае применения в качестве исходного реактива соли  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в состав раствора добавлялась серная кислота. Кристаллы также выращивались методом снижения температуры раствора в интервале от +53 до +32 °C. Значения пересыщения раствора и скорости роста граней в статье не указываются.

В данной работе представлена проекционная рентгеновская топограмма (011)-среза выращенного кристалла α-NSH, демонстрирующая

его реальную структуру (рисунок 1.16). Деформированная центральная часть кристалла, полосчатая структура секторов роста граней (012) и (113), характеризующая неоднородное распределение примесей между слоями роста, и контрастные секториальные границы свидетельствуют о невысокой степени совершенства выращенного кристалла α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O [48].



Рисунок 1.16 Проекционная рентгеновская топограмма (011)-среза выращенного кристалла α-NSH [48]

Во всех рассмотренных работах, посвященных получению монокристаллов  $\alpha$ -NSH, рост проводился методом снижения температуры растворов в температурном интервале, соответствующем области устойчивой кристаллизации  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O на фазовой диаграмме NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, темпы снижения температуры растворов и скорости роста граней кристаллов были невысокими. Данные о дефектной структуре выращенных кристаллов либо отсутствуют, либо говорят о невысокой степени их совершенства.

1.3 Кристаллы никелевого и кобальтового семейств солей Туттона

Двойные комплексные соли с общей формулой  $Me_2^{I}Me_2^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , где в качестве металла  $Me_2^{II}$  выступают Cs, K, NH<sub>4</sub>, Rb, Tl, а в качестве  $Me_2^{II}$  –

переходные металлы Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn, известны как соли Туттона, поскольку именно этот ученый первым изучил около 80 соединений, относящихся к этому классу. Первые работы, посвященные исследованиям свойств растворов данных двойных солей и кристаллов  $Me_2^IMe^{II}(SO_4)_2$ ·6H<sub>2</sub>O, появились еще в конце XIX - начале XX века [49-51], однако до изобретения солнечно-слепой технологии практического применения они не имели.

1.3.1 Анализ фазовых диаграмм систем  $Me^{II}SO_4 - Me^{I}_2SO_4 - H_2O$  ( $Me^{II} - Ni$ , Co;  $Me^{I} - K$ , NH<sub>4</sub>, Rb)

 $Фазовая диаграмма системы NiSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ 

Пространственная диаграмма тройной системы NiSO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O в интервале температур от 0 до +100 °C была исследована в работе [52]. Составы растворов и находящиеся с ними в равновесии твердые фазы представлены в приложении В (таблица В.1).

Проекция диаграммы на плоскость х-Т представлена на рисунке 1.17



Рисунок 1.17 Проекция пространственной диаграммы состояния  $K_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$  на плоскость х-Т [52]

В таблице В.2 представлены результаты изотермических исследований системы  $NiSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ , проводившихся при температуре T = +25 °C [53].

Ветвь растворимости двойной соли  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  при температуре T = +55 °C, представлена на фрагменте изотермического разреза фазовой диаграммы тройной системы (рисунок 1.18) [54]. Точки А и В – эвтонические, соответствуют растворам, насыщенным обеими солями: NiSO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (т. А), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (т. В). На этой диаграмме отрезок, соединяющий фигуративные точки воды и соли K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (сингулярная секущая), пересекает ветвь растворимости K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Этот признак является характерной особенностью диаграмм систем с образованием конгруэнтно растворимой двойной соли [55].



Рисунок 1.18 Фрагмент изотермического разреза пространственной диаграммы состояния  $K_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$  при T = +55 °C [54]

Фрагменты диаграмм Шрейнемакерса для системы  $K_2SO_4$  – NiSO<sub>4</sub> –  $H_2O$ , исследованной в [53] при T = +25 °C и в [56] при T = +40 °C, даны на рисунке 1.19.



Рисунок 1.19 Диаграммы Шрейнемакерса для системы  $K_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$ : a – при T = +25 °C [53], б – при T = +40 °C [56]

Изгиб ветвей, соответствующих растворимости соли  $K_2SO_4$  в насыщенных растворах соли NiSO<sub>4</sub> и растворимости соли NiSO<sub>4</sub> в насыщенных растворах соли  $K_2SO_4$ , свидетельствует о том, что прибавление одной соли вызывает увеличение растворимости другой. Для данных диаграмм характерна короткая ветвь растворимости NiSO<sub>4</sub> в насыщенном солью растворе  $K_2SO_4$ .

 $Фазовая диаграмма системы NiSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ 

В [52] также была исследована пространственная диаграмма тройной системы  $NiSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$  в температурном диапазоне 0 ÷ +100 °C, в приложении В (таблица В.3) даны равновесные составы растворов и твердых фаз.

Проекция пространственной диаграммы системы NiSO<sub>4</sub> – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O на плоскость х-Т [52] представлена на рисунке 1.20.



Рисунок 1.20 Проекция пространственной диаграммы состояния (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O на плоскость х-Т [52]

Исследования данной системы при T = +25 °C проводились также в работе [57]. В приложении В (таблица В.4) представлены составы насыщенных растворов и находящиеся с ними в равновесии твердые фазы, а на рисунке 1.21 – графическое изображение изотермического сечения фазовой диаграммы (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при +25 °C.



Рисунок 1.21 Система (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при +25 °C [57]

Ветвь растворимости двойной соли  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  при температуре T = +46 °C представлена на фрагменте изотермического разреза фазовой диаграммы тройной системы (рисунок 1.22) [54].



Рисунок 1.22 Фрагмент изотермического разреза пространственной диаграммы состояния (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при T=46 °C [54]

Анализируя политермические и изотермические разрезы фазовой диаграммы состояния системы  $(NH_4)_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$ , можно сделать вывод, что двойная соль  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  кристаллизуется в температурном интервале  $0 \div +100$  °C в широком диапазоне концентраций компонентов системы.

 $Фазовая диаграмма системы NiSO_4 - Rb_2SO_4 - H_2O$ 

Результаты исследований фазовой диаграммы NiSO<sub>4</sub> – Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O в температурном диапазоне 0 ÷ +100 °C отражены в таблице В.5 (приложение В) и на рисунке 1.23 [52].



Рисунок 1.23 Проекция пространственной диаграммы состояния Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O на плоскость х-Т [52]

В работе [58] со ссылкой на [59] приведены изотермы растворимости двойной соли  $Rb_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  при 0, +25 и +100 °C (рисунок 1.24). С ростом температуры наблюдается существенное увеличение растворимости двойной соли  $Rb_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ .



Рисунок 1.24 Фрагменты изотермических разрезов пространственной диаграммы состояния  $Rb_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$  [58]. О – при T = 0 °C,  $\blacklozenge$  – при T = +25 °C,  $\varkappa$  – при T = +100 °C

### $Cucmema NiSO_4 - Cs_2SO_4 - H_2O$

Результаты исследований системы  $NiSO_4 - Cs_2SO_4 - H_2O$  не были обнаружены в литературных источниках. Можно с определенной долей вероятности предположить, что поскольку соединение  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  относится к изотипному ряду  $Me_2^INi(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , то данная соль тоже является конгруэнтно растворимой и кристаллизуется в широкой области температур и концентраций исходных компонентов.

# $Фазовая диаграмма системы CoSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$

Пространственная диаграмма тройной системы CoSO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O в интервале температур от 0 до +100 °C была исследована в работе [60] (рисунок 1.25).

На рисунке 1.25 в плоскости XY по оси у отложены значения температуры системы T, °C; по оси x – содержание CoSO<sub>4</sub> в мольных процентах, за 100 % принималось суммарное количество молей смеси безводных солей, то есть  $x_i=v_{CoSO4}/(v_{CoSO4}+v_{K2SO4})\times100$  %. На вертикальной оси отмечено отношение количества молей воды к общему количеству молей смеси безводных солей, то есть  $m_i=v_{H2O}/(v_{CoSO4}+v_{K2SO4})$ . Для обозначения фаз приняты следующие сокращения: Ks – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cos·1 – CoSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Cos·6 – CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cos·7 – CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ks·Cos·4 – K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ks·Cos·6 – K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Данные [60, 61], использованные для построения фазовой диаграммы, (рисунок 1.25) приведены в Приложении В (таблицы В.6 - В.8).



Рисунок 1.25 Пространственная диаграмма системы  $CoSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$  [60]

Проекция пространственной диаграммы тройной системы  $CoSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$  на плоскость х-Т представлена на рисунке 1.26 [52]. Единственное расхождение в результатах, полученных при изучении данной трехкомпонентной системы в [60] и [52], заключается в отсутствии фазы  $K_2Co(SO_4)_2$ ·4H<sub>2</sub>O [52], обнаруженной в температурном интервале +99,5 ÷ +100 °C в работе [60].



Рисунок 1.26 Проекция пространственной диаграммы состояния K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – CoSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O на плоскость х-Т [52]

В работе [54] приводится фрагмент изотермического разреза пространственной диаграммы состояния  $K_2SO_4 - CoSO_4 - H_2O$  при T = +50 °C, на котором изображена лишь одна ветвь растворимости, соответствующая гексагидрату двойной соли (рисунок 1.27). Точки A и B – эвтонические, соответствуют растворам, насыщенным обеими солями: CoSO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (т. A), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (т. B).

На этой диаграмме отрезок, соединяющий фигуративные точки воды и соли  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , (сингулярная секущая) пересекает ветвь растворимости  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , что свидетельствует о том, что данная двойная соль является конгруэнтно растворимой [55].



Рисунок 1.27 Фрагмент изотермического разреза пространственной диаграммы состояния  $K_2SO_4 - CoSO_4 - H_2O$  при T = +50 °C [54]

Недавно эта трехкомпонентная система вновь привлекла внимание исследователей. На рисунке 1.28 изображен фрагмент диаграммы Шрейнемакерса для системы  $K_2SO_4 - CoSO_4 - H_2O$  при T = +40 °C [56].



Рисунок 1.28 Диаграмма растворимости системы  $K_2SO_4 - CoSO_4 - H_2O$  при T = +40 °C [56]

Из результатов, представленных на данной диаграмме, так же как и в случае системы  $K_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$ , видно, что как добавление  $K_2SO_4$  к насыщенным растворам соли  $CoSO_4$ , так и введение  $CoSO_4$  в насыщенные водные растворы  $K_2SO_4$  повышает растворимости обеих солей.

Анализируя все рассмотренные выше графические представления фазовых равновесий системы  $K_2SO_4 - CoSO_4 - H_2O$  можно сделать вывод, что конгруэнтно растворяющаяся твердая фаза  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  устойчиво кристаллизуется в широком диапазоне концентраций компонентов системы и интервале температур 0 ÷ +96 °C.

1.3.2 Данные о растворимости двойных солей  $Me_2^IMe^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ( $Me^{II} - Ni$ , Co;  $Me^I - K$ ,  $NH_4$ , Rb) в воде

Результаты исследований растворимостей двойных солей  $Me_2^IMe^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  приведены в таблице 1.6 [52, 62]. Данные о растворимости в воде соли  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в литературе найдены не были.

Растворимость,	Температура, °С										
г/100 г Н2О	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	8,5	11,7	15,5	19,4	23,4	27,7	32,5	38,7	47,8	_	_
K <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3,5	4,5	6,0	7,7	9,9	12,4	15,4	18,8	22,9	27,8	33,5
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	4,2	5,4	6,9	7,8	11,2	15,3	17,3	21,2	25,9	31,4	38,0
Rb <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2,7	3,8	5,2	7,0	9,2	11,9	15,0	18,8	23,5	28,4	34,5

Таблица 1.6 Данные о растворимости двойных солей Туттона [52, 62]

На основании рассмотренных фазовых диаграмм трехкомпонентных систем можно сделать некоторые общие выводы:

- двойные соли K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O относятся к конгруэнтно растворимым соединениям; - соединения Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Me<sup>II</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me<sup>II</sup> – Ni, Co; Me<sup>I</sup> – K, NH<sub>4</sub>, Rb) образуются в широких пределах концентраций компонентов; температурные области кристаллизации –  $0 \div +100$  °C у никелевых солей Туттона,  $0 \div$ +98 °C – у K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

- самая высокая растворимость в воде среди рассмотренных двойных солей – у  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , среди исследованных никелевых солей растворимость ANSH несколько выше, чем у KNSH и RNSH.

1.3.3 Габитус и структура  $Me_2^IMe_2^{II}(SO_4)_2$ ·6H<sub>2</sub>O

Габитус кристаллов, относящихся к семейству солей Туттона, представлен на рисунке 1.29 [32].



Рисунок 1.29 Габитус кристаллов Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Me<sup>II</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O [32]

Структурные исследования кристаллов  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , (NH4)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  проводились в работах [63-73].

Данные соединения образуют изотипный ряд и принадлежат к моноклинной пространственной группе P2<sub>1</sub>/c, Z=2. Структура кристаллов  $Me_{2}^{1}Me_{1}^{II}(SO_{4})_{2} \cdot 6H_{2}O$  представляет собой каркас из комплексных октаэдрических катионов  $[Me_{1}^{II}(H_{2}O)_{6}]^{2+}$ , соединенных с тетраэдрами  $SO_{4}^{2-}$  водородными связями: каждая молекула воды образует водородные связи с двумя атомами кислорода из двух различных сульфатных групп. Внутри каркаса находятся ионы щелочного металла в полиэдре  $Me_{1}O_{8}$ , каждый катион  $Me_{1}^{I}$  окружен шестью атомами кислорода из сульфатных групп и двумя – из молекул воды (рисунок 1.30).



Рисунок 1.30 Проекция структуры кристаллов Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Me<sup>II</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на плоскость (001) [66]

К особенностям структур кристаллов, содержащих в своем составе вместо щелочного металла ион аммония, относится наличие дополнительных водородных связей между ионом  $NH_4^+$  и  $SO_4^{2-}$ -группами [64, 69, 70, 72].

В таблице 1.7 представлены параметры элементарной ячейки кристаллов KNSH, ANSH, RNSH, CNSH и KCSH [64-66, 68, 73].

Кристалл	$R_{Me}$ , Å	Параметры элементарной ячейки						
Кристалл	[74, 75]	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å <sup>3</sup>		
KNSH [68]	1,38	6,1368(5)	12,1904(8)	9,0049(4)	105,047(5)	650,56(8)		
ANSH [64]	1,48	6,244(2)	12,469(4)	9,195(3)	106,98(3)	684,68		
RNSH [65]	1,52	6,221(2)	12,410(2)	9,131(2)	106,06(2)	677,5		
CNSH [73]	1,67	6,358(1)	12,767(2)	9,259(2)	107,00(2)	718,7		
KCSH [66]	1,38	6,155(1)	12,211(2)	9,057(1)	104,82(1)	658,0(3)		

Таблица 1.7 Параметры элементарной ячейки некоторых солей Туттона

Необходимо отметить, что в нескольких из вышеперечисленных статей [65, 68, 73] проводился анализ структурных изменений, происходящих в рядах  $K_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Rb_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Cs_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (где  $Me^{II}$  – Mg, Mn, Fe, Co, Ni и Zn) с увеличением радиуса катиона переходного металла. Однако ранее ни в одной из работ не исследовались трансформации кристаллической структуры, имеющие место в рядах  $Me^{I_2}Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Me^{I_2}Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  с изменением радиуса щелочного катиона.

# 1.3.4 Оптические свойства кристаллов $Me_{2}^{I}Me_{2}^{II}(SO_{4})_{2}$ ·6H<sub>2</sub>O

Кристаллы, принадлежащие к семейству солей Туттона, являются оптически двуосными. В таблице 1.8 указаны положения осей оптических индикатрис и значения показателей преломления на длине волны  $\lambda = 589$  нм для кристаллов КСSH, KNSH, ANSH, RNSH и CNSH [32].

Таблица 1.8 Оптические характеристики кристаллов  $Me_2^I Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 6H_2O$  [32]

	Полож	сения осей	опти	ческих	Значения показателей			
Кристалл	индикатрис				преломления при $\lambda = 589$ нм			
	$c\widehat{N}_p$	$\widehat{N_p\{20\overline{1}\}}$	N <sub>m</sub>	$2V_{Ng}$	$n_p$	$n_m$	n <sub>g</sub>	$n_g$ - $n_p$
KCSH	+10°5′	+31°12′	b	+68°41′	1,4807	1,4865	1,5004	0,0197
KNSH	+8°42′	+32°34′	b	+75°16′	1,4836	1,4916	1,5051	0,0215
ANSH	+5°12′	+36°40′	b	+86°33′	1,4949	1,5007	1,5081	0,0132
RNSH	+12°38′	+28°49′	b	+82°0′	1,4895	1,4961	1,5052	0,0157
CNSH	+24°7′	+17°27′	b	-87°21′	1,5087	1,5129	1,5162	0,0075

Примечание:  $N_g$ ,  $N_m$ ,  $N_p$  – оси оптических индикатрис, 2V – угол оптических осей в кристаллах,  $n_p$ ,  $n_m$ ,  $n_g$  – показатели преломления.

Спектральные характеристики кристалла  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в диапазоне длин волн 200÷900 нм в литературе найдены не были. Можно предположить, что спектр поглощения данного кристалла должен определяться наличием в данной структуре иона  $Co^{2+}$  с электронной конфигурацией  $d^7$  в октаэдрическом поле молекул воды. На рисунке 1.31 приведена часть диаграммы энергетических уровней иона  $Co^{2+}$  в октаэдрическом поле [37]. Из диаграммы видно, что ион  $Co^{2+}$  должен иметь три разрешенных по спину d-d перехода из основного состояния  ${}^4T_1(F)$  в состояния  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^4A_{2g}$ , и  ${}^4T_{1g}(P)$ .

Спектр поглощения иона  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  в видимой части спектра приведен на рисунке 1.32. Наблюдаемая полоса поглощения обусловлена переходом  ${}^{4}T_1(F) \rightarrow {}^{4}T_{1g}(P)$  (~540 нм); переход  ${}^{4}T_1(F) \rightarrow {}^{4}T_{2g}$ , имеющий место при 8350 см<sup>-1</sup> (1200 нм), не показан на данном рисунке. Переход  ${}^{4}T_1(F) \rightarrow$  ${}^{4}A_{2g}$  обладает малой интенсивностью и близок к полосе  ${}^{4}T_1(F) \rightarrow {}^{4}T_{1g}(P)$ (~560 нм), поэтому в спектре не наблюдается [37].





Рисунок 1.31 Часть диаграммы энергетических уровней для иона d<sup>7</sup> в октаэдрическом поле [37]

Рисунок 1.32 Спектр поглощения [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> в видимой области [37]

Оптические спектры поглощения кристаллов, принадлежащих семейству никелевых солей Туттона, так же как и спектр кристалла  $\alpha$ -NSH, должны определяться наличием в данных структурах никелевого иона с d<sup>8</sup>-конфигурацией в октаэдрическом поле молекул воды (то есть присутствием катиона [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>). В работе [18] эта гипотеза была экспериментально подтверждена: в диапазоне 250÷1000 нм были исследованы спектры поглощения кристаллов ANSH, KNSH и RNSH и выявлена их схожесть между собой и со спектром пропускания кристалла  $\alpha$ -NSH. Действительно, в данном интервале длин волн у этих кристаллов наблюдаются три полосы поглощения с максимумами, близкими к максимумам поглощения  $\alpha$ -NSH (таблица 1.9).

ИС 2141(504)2.01120 В Дианазоне 250.1000 нм							
	Положения максимумов полос поглощения,						
Кристалл	отвечающие переходам, нм						
	$^{3}A_{2g} \rightarrow ^{3}T_{1g}(P)$	$^{3}A_{2g} \rightarrow ^{3}T_{1g}(F)$	${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{1}E_{g}(D)$				
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O[18]$	385	644	706				
K <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O [18]	385	643	707				
Rb <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O [18]	385	642	708				
α- NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O [34]	386	649	708				

Таблица 1.9 Положение максимумов полос поглощения кристаллов Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в диапазоне 250÷1000 нм

На рисунке 1.33 показан общий вид спектров поглощения кристаллов  $Me_2^INi(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $Me^I - K$ ,  $NH_4$  и Rb) в интервале 250÷1000 нм [18]. Максимум третьей длинноволновой полосы поглощения, соответствующий максимуму поглощения кристалла  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O на  $\lambda$ ~1110 нм, не вошел в исследованный спектральный диапазон данных кристаллов.

В работе [17] область исследования спектральных характеристик кристалла  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  была расширена в сторону ИК диапазона; положения максимумов полос поглощения были определены на длинах волн 392, 633, 709 и 1124 нм, что несколько отличается от результатов, приведенных в [18].



Рисунок 1.33 Общий вид спектров поглощения кристаллов Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, где Me<sup>I</sup> – K, NH<sub>4</sub> и Rb [18]

Существенно позднее в работах [10, 76] область исследования спектральных характеристик кристалла K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O также была расширена до 200÷1400 нм; однако выявленные положения максимумов поглощения кристаллов в ИК области в работах не указаны, поскольку внимание авторов было уделено полосам пропускания кристалла KNSH.

Спектральные характеристики кристаллов CNSH в литературе найдены не были.

1.3.5 Рост кристаллов Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Me<sup>II</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Кристаллы K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Имеется ряд статей [10, 11, 54, 77] и патентов на изобретения [12, 14, 15], посвященных росту кристаллов KNSH, ANSH и KCSH.

Результаты отечественной работы [54], в которой впервые сообщалось об успешно выращенных кристаллах KNSH, ANSH и KCSH, запатентованы не были. Рост кристаллов проводился методом снижения температуры растворов при малых пересыщениях, т.к. скорость снижения температуры не превышала 0,02 °C/сут. В данной статье автор, основываясь на собственной

разработанной ранее методике [78], предложил выращивать кристаллы солей Туттона из растворов, составы которых лежат на кривой растворимости соли Me<sup>1</sup><sub>2</sub>Me<sup>II</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в равном удалении от двух эвтонических точек. Это привело к тому, что в предложенных составах растворов концентрации компонентов существенно удалились от стехиометрических значений. Так, при синтезе раствора для роста KNSH содержание сульфата никеля было увеличено в среднем в два раза, в растворе ANSH – в 1,7 раз возросла концентрация  $(NH_4)_2SO_4$ , а в растворе KCSH содержание сульфата кобальта в два раза превысило стехиометрические концентрации. Такая методика выбора составов ростовых растворов имеет право на существование, учитывая широкие области кристаллизации двойных солей  $Me_{2}^{I}Me_{2}^{II}(SO_{4})_{2}$ ·6H<sub>2</sub>O, однако трудно судить о ее достоинствах или недостатках, поскольку оптические свойства и структурное совершенство выращенных кристаллов в данной статье исследованы не были.

Патент на методику роста и возможности применения кристаллов KNSH в качестве УФ фильтров принадлежит американской компании Northrop Grumman Corporation [14]. В качестве растворителя для соли KNSH использовалась смесь соляной кислоты (HCl) и воды в соотношении 30:70. Столь высокая концентрация кислоты, по утверждению авторов патента, позволяла существенно повысить растворимость соли. Рост кристаллов интервале  $T = +40 \div +25 \ ^{\circ}C$  методом снижения KNSH проводился в температуры раствора, причем скорость снижения температуры оставалась неизменной на всех этапах роста, ее среднее значение было достаточно высоко и составляло ≈ 1,2 °С/сут. Подчеркивалось, что низкое значение рН раствора (которое в патенте обозначалось pH<6,0) помогало предотвратить спонтанное зародышеобразование KNSH на дне ростового кристаллизатора. Состав полученных кристаллов был подтвержден С помощью рентгенофазового анализа. Исследование их спектральных характеристик выявило, что пропускание в УФ области находится на уровне 5 %, что

напрямую свидетельствует о низком оптическом качестве запатентованных кристаллов [14].

В работе [10] кристаллы KNSH выращивали ИЗ растворов стехиометрического состава, при этом также добавлялась соляная кислота до достижения значения pH=2,0. В качестве затравок использовались стержневидные кристаллы, вытянутые вдоль оси Х. Рост кристаллов проводился при высоких значениях пересыщения ( $\sigma = 4 \div 7 \%$ ), что вызывало исчезновение граней  $\{011\}$  и  $\{100\}$ , присутствующих в габитусе кристаллов, выращенных при малых пересыщениях. При небольших скоростях роста именно в этих секторах наблюдалось максимальное количество включений раствора, тем самым, по утверждению авторов, удалось существенно снизить количество данных структурных дефектов. Максимальное пропускание выращенных кристаллов KNSH в УФ диапазоне составило 85 %, такое высокое значение, очевидно, было связано с малой толщиной образцов, равной d=2 мм [10].

Патент на изобретение методики роста кристаллов ANSH И возможность их использования в качестве оптических полосовых фильтров в УФ диапазоне принадлежит американской компании Inrad [15]. В описании изобретения сообщалось, что для приготовления кристаллизационных растворов в качестве растворителя использовалась чистая дистиллированная вода; компоненты системы NiSO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> смешивались в эквимолярном соотношении. Рост проводился методом снижения температуры раствора; скорость снижения Т в начале ростового процесса составляла 0,05 °C/сут, в конце достигала 2 °С/сут. Состав выращенных кристаллов был подтвержден с помощью химического и рентгенофазового анализов. Было выявлено хорошее оптическое качество кристаллов ANSH, получаемых с помощью запатентованной методики: пропускание в УФ области кристаллического образца толщиной 4 мм достигало 85 % [15].

Одновременно с патентом [15] была издана статья [11], также посвященная росту кристаллов ANSH; данная работа легла в основу патента, полученного китайскими учеными [12]. Кристаллы выращивались из растворов стехиометрического состава (pH=4,5) с использованием точечной затравки, закрепляемой на стержне, вращающемся со скоростью 50 об./мин. При скоростях снижения температуры растворов 0,2÷0,5 °C/сут. средние значения скоростей роста граней кристаллов вдоль кристаллографических осей х, у и z составили соответственно 1,5, 2,2 и 2,2 мм/сут. Исследование спектральных характеристик образцов толщиной 7 мм, вырезанных из выращенных кристаллов, показало, что пропускание в УФ области достигает 75 % [12].

Этим же коллективом авторов для проведения контролируемого роста кристаллов ANSH было предложено усовершенствовать кристаллизационную установку, добавив в раствор специальный магнитновесовой датчик, с помощью которого можно рассчитывать плотность раствора *in situ* и, следовательно, иметь возможность вычислять фактическую концентрацию раствора в любой момент времени [77].

К сожалению, ни в одной из вышеперечисленных работ не была выполнена оценка структурного совершенства выращенных кристаллов Me<sup>1</sup><sub>2</sub>Me<sup>II</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, поэтому весьма сложно провести сравнение и отдать предпочтение какой-либо из предложенных методик роста.

## Кристаллы $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \ u \ Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Наши работы были первыми посвященными росту монокристаллов RNSH и CNSH, продолжающих никелевый ряд солей Туттона, и исследованиям некоторых их свойств.

После их публикации вышли еще три статьи, в которых авторы предлагали использовать свои методики роста кристаллов ANSH и KNSH, описанные выше [10, 11, 54] для выращивания кристаллов CNSH [58, 79] и RNSH [58, 79, 80].

В работах [58, 79] автор [54] уже не рекомендует проводить рост кристаллов CNSH и RNSH из растворов составов, отвечающих точкам, равноудаленным от эвтоник. Предлагаемые составы ростовых растворов лежат на сингулярной секущей, соединяющей  $Me_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $H_2O$ , то есть являются стехиометрическими. Кристаллы выращивались методом снижения температуры, значения пересыщения растворов и скорости роста граней не приводятся.

В работе [80] для выращивания кристалла RNSH использовался подкисленный до значения pH=2,5 раствор, методика роста ничем не отличалась от методики, описанной этими авторами в [11]. Средние значения скоростей роста граней кристалла составляли 1,8, 1,5 и 0,9 мм/сут. в направлении осей x, y и z. Пропускание в УФ области образца толщиной 1,1 мм, вырезанного из выращенного кристалла RNSH, достигало 85 %.

1.3.6 Термическая стабильность кристаллов  $Me_2^IMe_2^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 

Исследования термостабильности кристаллов KNSH, выращенных из подкисленных соляной кислотой растворов, были выполнены в работах [10, 14]. В одном случае температура начала дегидратации KNSH указывается равной +97 °C [10], в другом, при скорости нагрева образца 5 °C/мин, ее значение составило +110 °C [14].

Ранее обсуждалось влияние различных факторов на процессы, происходящие при нагреве образцов, в том числе на значение начальной температуры разложения кристаллов. Поскольку условия проведения термогравиметрических экспериментов в работах [10, 14] указаны не были, полученные результаты трудно назвать достоверными и воспроизводимыми.

Результаты исследований термостабильности кристалла ANSH найдены в работах [11, 15]. В [11] сообщается о начальной температуре дегидратации ANSH, равной +96 °C. Однако в этой статье была допущена та же небрежность, что и в [10, 14], то есть полностью отсутствуют какие-либо

сведения об условиях экспериментов, в том числе и о скорости нагрева кристаллических образцов.

Исследования термостабильности поликристаллических образцов КNSH и KCSH с размерами зерна 130÷170 мкм при скорости нагрева 1,5 °С/мин проводились в работе [81]. Температуры начала дегидратации КNSH и KCSH были определены равными соответственно +95 и +87 °С.

В работе [15] определение начальной стадии дегидратации кристаллов α-NSH, ANSH и KNSH проводилось при разных условиях. На первом этапе оптические элементы из α-NSH, KNSH и ANSH одинаковой геометрии и подвергнутые одной и той же механической обработке, находящиеся в вакуумированной (Р=600 мм рт. ст.) кварцевой ампуле, подвергались нагреву от +50 до +140 °C с шагом 5 °C. После каждого подъема температуры ампула с образцами выдерживалась при T=const в течение 72 часов. Результаты  $T_{\pi er}(\alpha$ -NSH) = +70 °C, данного эксперимента были следующими:  $T_{\text{ner}}(\text{KNSH}) = +105 \text{ °C},$  $T_{\pi er}(ANSH) = +135 \text{ °C}.$ Ha этапе следующем аналогичные оптические элементы испытывались в климатической камере, дающей возможность создания комбинации температуры и влажности окружающей среды. Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.34 линий, В виде представляющих границы термической стабильности Значения каждого соединения. углов наклона линий, относящихся к трем различным кристаллам, достаточно близки, термическая стабильность ANSH выше, чем у других исследованных кристаллов.



Рисунок 1.34 Границы стабильности соединений в координатах температура-влажность [15]

На последнем этапе исследований тестировался только элемент из кристалла ANSH, при этом условия эксперимента были максимально приближены к условиям, возникающим при эксплуатации УФ фильтра в герметичной оправе. В замкнутой системе при времени выдержки до 2 недель кристалл ANSH оставался стабильным вплоть до T = +125 °C [15].

Выводы к Главе 1 и постановка задачи

Таким образом, анализ опубликованных в литературе данных о выращивании, структуре и свойствах гексагидратов сульфатов никеля и кобальта позволяет сделать следующие выводы.

1. Кристаллы  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и никелевые соли Туттона (K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) по своим спектральным характеристикам принципиально пригодны для использования их в качестве оптических фильтров УФ диапазона в солнечно-слепой области спектра (250÷280 нм). При этом отсутствуют данные о характере поглощения кристалла Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в ИК области. Приведенные в литературе

данные о спектрах пропускания  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O получены для достаточно тонких образцов, причем, зачастую, с большим содержанием дефектов. Это не дает возможности провести сопоставление функциональных характеристик различных кристаллов.

В ряду никелевых солей Туттона неисследованными остались спектральные характеристики кристалла  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , но, учитывая то, что кристаллы ряда  $Me_2^INi(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  изотипны, CNSH также может являться перспективным материалом для приборов солнечно-слепой технологии.

Спектральные характеристики кристалла  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  также пока не изучены, однако положения максимумов полос поглощения октаэдрического комплекса  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  (таблица 1.1) позволяют рассчитывать на возможность его применения в качестве оптического фильтра коротковолнового видимого или УФ диапазона спектра.

2. Опубликованные данные о термической устойчивости различных кристаллов  $\alpha$ -NSH, ANSH, KNSH весьма противоречивы. В зависимости от условий проведения термогравиметрических экспериментов (скорости нагрева образцов, давления, влажности среды) результаты измерений могут меняться в пределах  $\Delta T = 30 \div 40$  °C. При этом большое значение для эксплуатационных характеристик кристалла имеет не только величина температуры начала разложения, но и динамика процесса дегидратации, которая сильно зависит от структурного совершенства кристалла, в частности от плотности дислокаций. Термостабильности кристаллов CNSH и RNSH исследованы не были.

3. В литературе опубликованы различные методики выращивания кристаллов α-NSH, некоторых никелевых солей Туттона (ANSH, KNSH) и кристалла KCSH. Почти во всех случаях (за исключением единственной работы [48], продемонстрировавшей наличие довольно большого количества

дефектов в кристалле α-NSH) структурное совершенство полученных кристаллов исследовано не было. Оптическое пропускание выращенных кристаллов в УФ диапазоне достигает 75÷85% (за исключением кристаллов, запатентованных в [14]), что свидетельствует о достаточно высоком их структурном совершенстве. Однако эти результаты были получены при исследованиях кристаллических образцов различной толщины, поэтому невозможно сопоставить спектральные характеристики различных кристаллов. Данные о выращивании крупных кристаллов RNSH и CNSH оптического качества обнаружены не были.

4. В литературе имеются данные о структуре кристаллов  $\alpha$ -NSH, ANSH, KNSH, RNSH, CNSH и KCSH, однако ни в одной из работ не были проведены исследования изменений кристаллической структуры в ряду никелевых солей Туттона (Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), происходящих с ростом радиуса щелочного катиона. Из указанных кристаллов наиболее сложную картину химических превращений демонстрируют кристаллы NiSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O, которые в интервале температур 0 ÷ +100 °C имеют 4 фазы с различным содержанием кристаллизационной воды. Наиболее устойчивой является фаза  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, однако возникает вопрос допустимого интервала рабочих температур в процессе выращивания кристалла.

Соответственно, из обзора литературы вытекают задачи, которые необходимо было решить для достижения поставленной цели работы:

1) изучить некоторые свойства растворов  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , уточнить свойства растворов других никелевых солей Туттона, NiSO<sub>4</sub> и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ;

2) разработать методики выращивания крупных кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, всех никелевых солей Туттона и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O оптического качества;

3) исследовать реальную структуру полученных кристаллов, приготовить образцы из областей с минимальным содержанием дефектов для проведения

измерений основных функциональных свойств кристаллов: спектров пропускания и термической устойчивости;

4) исследовать термостабильность кристаллов α-NSH, ANSH, KNSH, RNSH, CNSH и KCSH, предварительно выбрав оптимальные условия проведения термогравиметрических экспериментов, поскольку значения температуры начала дегидратации существенно зависят от многих внешних факторов; при этом скорость нагрева, состав атмосферы и давление в процессе экспериментов должны быть неизменными для всех исследуемых образцов, во избежание влияния структурных особенностей кристаллической поверхности в качестве объектов исследования лучше использовать поликристаллические порошки с фиксированным размером зерна;

5) уточнить кристаллическую структуру  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ И  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O_1$ провести анализ зависимости термостабильности кристаллов, принадлежащих никелевому солей Туттона ряду  $(Me^{1}_{2}Ni(SO_{4})_{2}\cdot 6H_{2}O),$ OT структуры дальнейшего ИХ для поиска перспективных материалов для оптических фильтров УФ диапазона;

6) провести исследования спектральных характеристик кристаллов RNSH, CNSH и KCSH с последующим их сравнением с характеристиками α-NSH, ANSH и KNSH для осуществления выбора кристаллов, обладающих наилучшими оптическими свойствами, необходимыми для УФ фильтров солнечно-слепого диапазона;

7) на основе сравнения кристаллов по их оптическим свойствам, термической устойчивости и технологичности выбрать перспективные материалы для оптимизации методик их выращивания и разработки технологий с целью дальнейшего применения в приборах солнечно-слепой технологии.

# Глава 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1 Методики исследований водных растворов

Методика исследования температурной зависимости растворимости водных растворов солей. Схематическое изображение установки для определения температуры насыщения растворов различного состава приведено на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 Схема установки для определения точек насыщения растворов. а – общий вид; б – кювета с кристаллом в растворе. 1 – кварцевая кювета; 2 – оптическая система; 3 – блок сопряжения; 4 – система ламп; 5 – внутренняя полость кюветы с раствором; 6 – мешалка; 7 – кристаллический образец

Основной частью установки является термостатированная кварцевая кювета 1. Конструкция кюветы позволяет проводить исследования в статическом и динамическом режимах. Оптическая система 2 позволяет наблюдать за процессами на поверхности кристалла 7 и фиксировать изображение на фото/видео устройство.

Система ламп 4 обеспечивает возможность наблюдения за процессами в отраженном и проходящем свете. Методика эксперимента основана на регистрации процессов роста и растворения при принудительном

перемешивании раствора с помощью мешалки 6. При температуре раствора  $T_1 < T_{\text{нас}}$ , наблюдается разрастание поверхности кристаллического образца, характеризуемое непосредственным движением краев нарастающих слоев. После этого температура раствора медленно (со скоростью  $\approx 0,1$  °С/мин) повышается до тех пор, пока при достигнутой температуре  $T_2$  не начнут наблюдаться процессы растворения, приводящие к скруглению ребер кристалла и появлению ямок травления. Затем температура снижается до значения  $T_3=T_1+(T_2-T_1)/2$ . В зависимости от наблюдаемого при  $T_3$  процесса температура раствора до  $T_4'=T_3+(T_2-T_1)/2$  (при растворении кристалла), либо повышается до  $T_4'=T_3+(T_2-T_3)/2$  (при росте затравки) и т.д. Процедура длится до тех пор, пока не будут наблюдаться признаки равновесия между раствором и погруженным в него кристаллом. Описанный способ, аналог математического метода висекции, позволяет измерить точку насыщения раствора на данной установке с точностью  $\pm 0,05$  °С.

При выключении мешалки можно следить за движением конвективных потоков (при обрастании они направлены вверх, при растворении – вниз) и таким образом также контролировать процессы роста и растворения.

Атомно-эмиссионный метод исследования состава растворителя<sup>1</sup>. Концентрация примесей в используемой для приготовления раствора тридистиллированной воде определялась атомно-эмиссионным методом с возбуждением в индуктивно-связанной плазме. Анализ выполнялся на плазменном спектрометре PS-4 фирмы Baird. Ошибка определения составляла 10-30 % в зависимости от свойств примеси; для повышения чувствительности определения примесей тяжелых и переходных металлов концентрирование экстракцией осуществлялось ИХ предварительное диэтилдитиокарбаматных комплексов.

Методика определения плотности растворов. Плотность водных растворов солей определялась с использованием набора ареометров общего

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Исследования проводились в аналитической лаборатории ИРЕА.

назначения АОН-1. Сухой чистый ареометр погружался в исследуемый раствор, термостатированный при определенной температуре. Значение плотности раствора считывалось по делению шкалы денсиметра, находящемуся на нижнем крае мениска жидкости. Инструментальная погрешность используемых ареометров составляет ±0,001 г/см<sup>3</sup>.

*Методика определения пересыщения раствора.* Для определения пересыщения в процессе роста кристаллов использовалась кристаллизационная установка со специальным держателем, позволяющим погруженному в раствор ареометру свободно плавать по поверхности раствора ограниченной площади. Пересыщение раствора ( $\sigma$ ) определялось по формуле:

$$\sigma = \frac{c - c_0}{c_0} \tag{2.1}$$

где с – действительная концентрация пересыщенного раствора, масс. %;

с<sub>0</sub> – равновесная концентрация насыщенного раствора, масс. % .

Реальные концентрации (с) вычислялись после измерения плотности раствора (d) исходя из зависимости плотности насыщенных водных растворов данной соли от их концентрации; равновесные концентрации (с<sub>0</sub>) рассчитывались после измерения температуры раствора на основании установленной для каждого соединения температурной зависимости равновесной концентрации насыщенного раствора. Точность определения температуры составляла  $\pm 0,05$  °C. Абсолютная точность определения  $\sigma$  зависела от точности определения температуры и плотности раствора, а также от точности выбранного метода аппроксимации зависимостей с<sub>0</sub>=f(T) и c=f(d); ее среднее значение составляло 0,25 %.

Использование данной конструкции кристаллизационной установки позволило устанавливать значения пересыщения раствора в процессе роста кристаллов, а также корректировать температурный режим кристаллизации для поддержания пересыщения на постоянном уровне.
2.2 Методики выращивания кристаллов из водных солевых растворов

В данной работе кристаллы выращивали из низкотемпературных водных растворов методами снижения температуры раствора и изотермического испарения растворителя [82, 83]. Схема используемой кристаллизационной установки для роста кристаллов представлена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 Схема кристаллизационной установки для выращивания кристаллов из раствора

Первоначально затравочные кристаллы получали из пересыщенных растворов при комнатной температуре путем спонтанной кристаллизации. Ростовой кристаллизатор с затравочным кристаллом на платформе помещали в водяной термостат.

В кристаллизатор заливали предварительно подготовленный и отфильтрованный раствор с определенной температурой пересыщения. Раствор фильтровали через систему фторопластового и ядерного (трековой

мембраны) фильтров с диаметрами пор 10 и 0,2 мкм при помощи перистальтического насоса. Далее осуществлялось охлаждение раствора до Т<sub>нач</sub><Т<sub>нас</sub>.

В случае роста кристалла методом снижения температуры раствора в течение всего периода роста управление температурным режимом осуществлялось при помощи программируемого микропроцессорного контроллера.

В случае изотермической кристаллизации проводился отбор растворителя (воды) желобка внутренней ИЗ BO части крышки кристаллизатора. Точность поддержания температуры в термостате в процессе роста кристаллов составляла  $\pm 0.03$  °C.

2.3 Методики исследований кристаллических образцов

Методика проведения термоаналитических исследований. Термоаналитические исследования кристаллов проводились с помощью методов дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ).

Метод ДТА основан на регистрации тепловых эффектов превращений, протекающих в исследуемом образце в условиях заданного воздействия температуры, при помощи сравнения термических свойств образца и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона [84, 85]. В методе термогравиметрии регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры или времени (рисунок 2.3) [86].



Рисунок 2.3 Пример термогравиметрических кривых. ДТГ – дифференциальная кривая измерения массы, ТГ – интегральная кривая измерения массы

Для любого превращения, происходящего в веществе при нагревании и сопровождающегося изменением массы, на кривых ДТГ можно отметить три характерные точки: температуру начала реакции ( $T_{\rm H}$ ), при которой суммарное изменение массы достигает чувствительности термовесов, температуру максимальной скорости реакции ( $T_{\rm M}$ ) и температуру окончания реакции ( $T_{\rm K}$ ), при которой суммарное изменение массы достигает максимального значения, соответствующего завершению реакции.

В данной работе термоаналитические исследования проводились с использованием Синхронного термоаналитического комплекса (ТАК) STA 449F1 Jupiter, позволяющего одновременное проведение дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) ТΓ исследований И как В изотермических условиях, так И В динамическом режиме при программируемом изменении температуры.

Исследования образцов проводились в Pt/Rh тиглях при атмосферном давлении в токе аргона (70 мл/мин) в диапазоне температур 20-200 К со

скоростями нагрева 0,12, 1,0 и 5,0 К/мин, погрешность измерения температуры не превышала 0,6 К. Обработка полученных результатов проводилась с помощью программного обеспечения «Proteus Analysis».

Перед проведением термоаналитических исследований проводилась калибровка ТАК по температуре, теплоте, теплоемкости и измерению массы во всем температурном диапазоне исследований, для чего использовался калибровочный набор стандартных образцов (индия и дифенила). Условия проведения калибровочных измерений: скорость нагрева, материал тигля, газовая атмосфера, температурный диапазон и т.д. соответствовали рабочим условиям проведения экспериментов.

Температура начала процесса дегидратации монокристаллических образцов ( $T_{\rm H}$ ) определялась из экспериментальной кривой потери массы как температура отклонения термогравиметрической кривой от горизонтальной прямой, соответствующей 100 % первоначальной массы образца; погрешность измерения массы составляла ±1 мкг. Точность определения Th из экспериментальных данных имела погрешность  $\Delta T \sim \pm 2$  K, что позволяло пренебречь экспериментальной погрешностью определения температуры.

Для исследования поликристаллических порошков образцы измельчали в агатовой ступке, при этом средний размер кристаллов составлял 5 мкм, после чего полученный порошок равномерно распределяли на дне тигля. В случае исследования монокристаллических образцов их средняя масса составляла 5 ÷ 10 мг. Если образцы имели выраженные плоскости спайности, то их раскалывали, и место скола являлось тепловым контактом с дном платинового тигля. Если исследуемый кристалл не обладал плоскостями спайности, то отбирались кристаллы нужной массы с естественной огранкой, не имеющие видимых дефектов поверхности и объема. Грань с наибольшей площадью являлась тепловым контактом с дном тигля.

Методика спектрофотометрических измерений. Для исследования спектральных характеристик образцов в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра использовались автоматические двулучевые

спектрофотометры Cary 300 UV-Vis и Cary 5000 UV-Vis-NIR, позволяющие регистрировать спектры пропускания твердых, жидких и газообразных веществ в диапазоне длин волн 190 ÷ 900 нм и 200 ÷ 3000 нм соответственно. Для повышения точности результатов перед каждым измерением выполнялась калибровка спектрофотометра.

Из исследуемого кристалла вырезали пластинку заданной кристаллографической ориентации толщиной 12-13 мм. Рабочие торцевые грани пластины подвергали шлифовке на алмазном порошке с последующей обработкой с использованием полирующих растворов, конечная толщина пластины составляла ≈10 мм. После этого исследуемую пластину помещали в спектрофотометра таким образцов образом, камеру ДЛЯ чтобы ee отполированные грани были перпендикулярны проходящему свету; камеру с образцом закрывали светонепроницаемой крышкой.

Методика проведения рентгеноструктурного анализа кристаллов<sup>1</sup>. В данной работе для уточнения кристаллической структуры Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ENRAF-NONIUS CAD-4F дифрактометр С использовался точечным детектором, позволяющий в автоматическом режиме проводить структурные исследования, основанные на индивидуальной регистрации дифракционных 88]. отражений ОТ каждой системы атомных плоскостей [87, В  $Mo_{K\alpha}$ , дифрактометре используется монохроматическое излучение кристаллом-монохроматором является графит. Для обработки результатов рентгеноструктурного анализа использовался комплекс программ JANA 98.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  проводился с использованием дифрактометра Xcalibur S производства фирмы Oxford Difffraction (Мо<sub>Ка</sub>-излучение), оборудованного двумерным CCD-детектором. Массивы интенсивностей дифракционных отражений, полученные на дифрактометре, были обработаны программой

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Исследования проводились в Лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ИК РАН

CrisAlis Pro и подготовлены для дальнейшего расчета в программах Jana 2000 и Jana 2006.

Размеры исследованных образцов лежали в пределах 0,05-0,3 мм. С помощью обкатки образцам придавалась сферическая форма, что упрощает учет поглощения в образце и тем самым повышает точность экспериментальных данных.

Метод рентгеновской топографии Лангу. проекционной no Исследования реальной структуры кристаллов проводились нами методом однокристальной проекционной рентгеновской топографии [89] С использованием двукристального топографического спектрометра (ДТС) производства СКБ ИКАН. Данный метод позволяет исследовать реальные структуры кристаллических образцов, имеющих эффективную толщину µ·t~1, где µ – линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей кристаллом, t – толщина образца.

В методе Ланга (схема установки приведена на рисунке 2.4) используется коллимированный пучок рентгеновских лучей. Исследуемый образец устанавливается на гониометре, дающем возможность осуществлять вращение кристалла вокруг трех координатных осей таким образом, чтобы пучок, выходящий рентгеновский ИЗ щели коллиматора, падал на отражающие плоскости под углом Брэгга.

При прохождении рентгеновского пучка через образец возникает дифрагированный пучок, который, проходя через шторную щель, перекрывающую прямой пучок, регистрируется на фотопластине, расположенной параллельно поверхности образца.



Рисунок 2.4 Схема установки для съемки топограмм по методу Ланга

Горизонтальное и вертикальное разрешения определяются следующим образом. В том случае, когда угловая расходимость прямого пучка  $\gamma$  превышает угловую область дифракции рентгеновского излучения при угле Брэгга  $\Delta \theta_{K\alpha} = \theta_{K\alpha^1} - \theta_{K\alpha^2}$ , плоскостью кристалла будет отражаться  $K_{\alpha}$  дублет, при этом существенно ухудшится горизонтальное разрешение. Система коллимации прямого рентгеновского излучения используется для того, чтобы добиться условия  $\gamma < \Delta \theta_{K\alpha}$ . При его выполнении происходит разделение характеристического излучения  $K_{\alpha}$  на два максимума:  $K_{\alpha^1}$  и  $K_{\alpha^2}$ , причем интенсивность  $K_{\alpha^1}$  в два раза выше  $K_{\alpha^2}$ . Горизонтальное, или азимутальное, разрешение составляет величину:

$$\eta = l \times tg\gamma' \tag{2.2}$$

где 1 – расстояние между образцом и фотопластинкой,

γ' – расходимость рентгеновского пучка после коллиматора,
 определяется по формуле:

$$\gamma' = \operatorname{arctg}\left(\frac{S}{L}\right),$$
 (2.3)

где S-ширина щели,

L – длина коллиматора.

В свою очередь вертикальное, или радиальное, разрешение δ определяется как:

$$\delta = \frac{l \times V}{D},\tag{2.4}$$

где V – размер фокусного пятна источника,

D – расстояние от источника излучения до образца.

В данной работе исследования проводилось с использованием характеристического излучения Мо  $K_{\alpha_1}$  с длиной волны  $\lambda_1$ =0,0709 нм. Съемка топограмм проводилась на фотопластинки ДЛЯ ядерных P-50. В исследований данной установке расходимость падающего рентгеновского излучения равняется  $\gamma' = \arctan\left(\frac{0.2 \text{ мм}}{1200 \text{ мм}}\right) = 34,37''$ , при этом горизонтальное И вертикальное разрешения составляют: η=9 мм×tg 34,37′′=1,5 мкм и δ=<u>9мм×400мкм</u>=3 мкм.

Метод искровой масс-спектрометрии<sup>1</sup>. Для анализа химического состава исследуемых кристаллических образцов использовался метод искровой масс-спектрометрии, сущность которого изложена в монографиях [90, 91]. Методика получения результатов масс-спектрометрического анализа описана В [92]. Исследования проводились на масс-спектрометре JMS-01-BM2 с двойной фокусировкой электрическим и магнитным полями, в использовались фотопластинки ILFORD Q-Plate. качестве детектора  $3 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-5}$  % Чувствительность прибора составляет в данного Случайная зависимости ОТ определяемого химического элемента. погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 15 ÷ 30 %.

*Методика дилатометрических исследований*<sup>2</sup>. Определение линейных коэффициентов теплового расширения кристаллических образцов проводилось при помощи прибора для термомеханического анализа TMA 202 Netzsch. Данный термоанализатор представляет собой автоматизированный

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Исследования проводились в испытательном аналитико-сертификационном центре ОАО ГНИиПИРП «Гиредмет».

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Исследования проводились на кафедре физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

аппаратный комплекс, состоящий из: измерительного блока, в состав которого входят устройства измерения линейных размеров, температуры и нагрузки; блока управления, состоящего из устройств задания температуры, нагрузки и системы контроля; персонального компьютера и вспомогательного оборудования.

Исследования выполнялись в режиме сжатия образцов при нагрузке 0,5 Н в интервале температур +20 ÷ +100 °C в атмосфере воздуха. Скорость нагрева образцов составляла 2 °C/мин. Абсолютная погрешность измерений линейных приращений – ±0,3 мкм.

*Методика определения микротвердости*<sup>1</sup>. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3. Величину микротвердости при индентировании по Виккерсу на всех исследованных плоскостях определяли как:

$$H=1854 \times P/d^2$$
, (2.5)

где Р – нагрузка на индентор, г,

d – диагональ отпечатка индентора, мкм.

Индентирование проводилось на рабочих плоскостях при комнатной температуре с нагрузками на индентор P = 10 ÷ 20 г.

Анизотропия разрушения исследовалась при разных видах индентирования:

1) по Виккерсу – при комнатной температуре при разных направлениях диагонали индентора;

2) индентирование сферическим индентором;

3) индентирование по Кнупу проводилось при разной ориентации длинной диагонали индентора.

Картины индентирования изучались с помощью оптической микроскопии на просвет и отражение. Погрешность измерений микротвердости составляла ≈5 %.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Исследования проводились в Лаборатории акустооптики и акустоэлектроники ИК РАН

Для проведения эксперимента ПО исследованию анизотропии микротвердости из выращенных монокристаллов вырезали образцы в виде параллелепипедов размером ≈12×10×5 мм<sup>3</sup>. Рабочими являлись плоскости (100). Ориентирование образцов осуществлялось (010), (001) и на дифрактометре ДРОН-3. Исследуемые рентгеновском плоскости подвергались механической шлифовке и полировке.

# ГЛАВА 3. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ СОЛЕЙ ТУТТОНА И РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

3.1 Синтез кристаллизационных растворов

Водный раствор NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

Поскольку работы, посвященные росту кристаллов α-NSH, разделились на два направления, основным отличием которых является состав маточного раствора, мы хотели сравнить некоторые свойства растворов, содержащих и не содержащих серную кислоту.

В качестве первого исходного раствора нами был выбран раствор, содержащий серную кислоту, следующего состава: NiSO<sub>4</sub> – 26,6; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 10,1; H<sub>2</sub>O – 63,3 масс. %, равновесный при +50 °C. Такое количество серной кислоты согласно [22-24] делает возможным стабильное существование в растворе фазы  $\alpha$ -NSH вплоть до +20 °C. В указанном растворе во всем температурном интервале роста кристаллов состав растворителя оставался неизменным: 80 масс. % H<sub>2</sub>O и 20 масс. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, менялась лишь равновесная концентрация NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Для простоты в дальнейшем будем называть раствор с данным составом растворителя водным раствором NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O с серной кислотой.

Второй маточный раствор, использованный нами для роста кристаллов α-NSH, содержащий в своем составе только сульфат никеля и воду, будем называть водным раствором NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O без добавления серной кислоты.

Водные растворы  $Rb_2Ni(SO_4)_2$   $6H_2O$  и  $Cs_2Ni(SO_4)_2$   $6H_2O$ 

Для получения раствора RNSH в качестве исходных реактивов использовались карбонат рубидия  $Rb_2CO_3$ , осч, серная кислота  $H_2SO_4$ , осч, и шестиводный сульфат никеля NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, reagent grade (ACS ISO), Sharlau.

Для синтеза растворов CNSH использовались:  $Cs_2CO_3$ , 99,99 %, Alfa Aesar,  $H_2SO_4$ , осч, и NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, reagent grade (ACS ISO), Sharlau.

На первом этапе работы получали водные растворы сульфатов щелочных металлов по реакции:

$$\mathrm{Me}^{\mathrm{I}}{}_{2}\mathrm{CO}_{3} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{SO}_{4} \Leftrightarrow \mathrm{Me}^{\mathrm{I}}{}_{2}\mathrm{SO}_{4} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{CO}_{2}\uparrow, \qquad (3.1)$$

где Me<sup>I</sup> – Rb, Cs.

На втором этапе проводился синтез растворов конечных соединений согласно химической реакции:

$$\operatorname{Me}_{2}^{I}\operatorname{SO}_{4} + \operatorname{NiSO}_{4} \cdot 6\operatorname{H}_{2}O \Leftrightarrow \operatorname{Me}_{2}^{I}\operatorname{Ni}(\operatorname{SO}_{4})_{2} \cdot 6\operatorname{H}_{2}O,$$
 (3.2)

где Me<sup>I</sup> – Rb, Cs.

Количественные соотношения  $Me^{I}_{2}SO_{4}$  и NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O соответствовали получению растворов  $Me^{I}_{2}Ni(SO_{4})_{2}$ ·6H<sub>2</sub>O стехиометрического состава.

Водные растворы  $K_2Ni(SO_4)_2$  6 $H_2O$ ,  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$  6 $H_2O$  и

 $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 

Для синтеза растворов KNSH, ANSH и KCSH использовались следующие реактивы:  $K_2SO_4$  – reagent grade (ACS ISO), Sharlau, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – x.ч., NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O – reagent grade (ACS ISO), Sharlau и CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – reagent grade, Sharlau.

Синтез кристаллизационных растворов проводился согласно химическим реакциям:

$$Me^{I}_{2}SO_{4} + NiSO_{4} \cdot 6H_{2}O \Leftrightarrow Me^{I}_{2}Ni(SO_{4})_{2} \cdot 6H_{2}O,$$
 (3.3)  
где  $Me^{I} - K, NH_{4},$ 

$$K_2SO_4 + CoSO_4 \cdot 7H_2O \iff K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + H_2O$$
(3.4)

Количественные соотношения компонентов, участвующих в синтезе, также соответствовали получению растворов стехиометрического состава.

## 3.2 Температурные зависимости растворимости солей в воде

Присутствие в растворе примесей, в зависимости от их состава и концентрации, может оказывать влияние на растворимость основного вещества. Для управления процессом роста монокристаллов методом снижения температуры растворов необходимо знание точных температурных зависимостей растворимости солей. Поэтому данные зависимости были уточнены для всех используемых нами солей:  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Me_2^I Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $Me^I - NH_4$ , K, Rb, Cs) и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

# 3.2.1 Температурные зависимости растворимости в воде NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O Водный раствор NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O с серной кислотой

Имеющиеся в литературе [22-24] данные об изотермических разрезах фазовой диаграммы тройной системы NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O дали нам лишь три значения растворимости NiSO<sub>4</sub> в растворителе выбранного состава при температурах +20, +25 и +40 °C. Поэтому нами была исследована политерма растворимости NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в водном растворе с серной кислотой в температурном интервале +22 ÷ +52 °C.

Полученные результаты для данного температурного интервала описываются формулой:

$$c_1 = (22,328 \pm 0,212) + (0,456 \pm 0,006) \times T,$$
 (3.5)

где Т – температура насыщения раствора, °С;

 $c_1$  – растворимость NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, масс. %

На рисунке 3.1 температурная зависимость растворимости NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в водном растворе с серной кислотой изображена графически.

Водный раствор NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O без добавления серной кислоты

Температурная зависимость растворимости NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в воде, полученная нами для интервала +23 ÷ +52 °C, несколько отличается от литературных данных [9, 19]. Ее можно описать формулой:

 $c_2=(45,262\pm0,448)+(0,116\pm0,025)\times T+(0,0024\pm3\times10^{-4})\times T^2$ , (3.6) где T – температура насыщения раствора, °C;

с₂ – равновесная концентрация NiSO₄·6H₂O при температуре T,
 масс. %.

Графически она отображена на рисунке 3.2.



Рисунок 3.1 Температурная зависимость растворимости NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в воде с добавлением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Рисунок 3.2 Температурная зависимость растворимости NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в воде

Сравнивая две полученные температурные зависимости растворимости, можно сделать вывод, что, с одной стороны, при добавлении в водный раствор NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O серной кислоты его растворимость снижается, с другой стороны, соотношение значений угловых коэффициентов двух функций растворимости равно:  $k_2/k_1=0,456/0,299\approx1,53$ . Следовательно, в случае роста кристаллов  $\alpha$ -NSH из двух растворов описанных выше составов в одном и том же температурном интервале масса кристалла, полученного из раствора с серной кислотой, будет в 1,5 раза больше массы кристалла, выращенного из раствора, не содержащего серную кислоту.

3.2.2 Температурная зависимость растворимости в воде  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 

Растворимость соли  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  была исследована в температурном интервале +25 ÷ +45 °C.

При аппроксимации полученной температурной зависимости растворимости KCSH линейной функцией (при значении водородного показателя раствора pH = 6,0) данная зависимость описывается формулой:

$$c = (8,3\pm0,6) + (0,423\pm0,013) \times T$$
 (3.7)

где Т – температура насыщения раствора, °С;

с – равновесная концентрация КСЅН, масс. %.

На рисунке 3.3 графически отображена полученная температурная зависимость растворимости KCSH.



Рисунок 3.3 Температурная зависимость растворимости КСЅН в воде

3.2.3 Температурные зависимости растворимости солей  $Me_2^{I}Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в воде

Температурные зависимости растворимости солей  $Me_2^INi(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в воде были исследованы в температурных интервалах от +25 до +55 °C. При аппроксимации полученных температурных зависимостей растворимости никелевых солей Туттона линейными функциями данные зависимости описываются формулами, представленными в таблице 3.1; графически они отображены на рисунке 3.4.

Таблица 3.1 Температурные зависимости растворимости никелевых солей Туттона

Соотнионно	c=f(T), масс. %	<b>C</b> (+30 °C),	<b>C</b> (+40 °C),	C(+50 °C),
Соединение	для T = +25 ÷ +55 °С	масс. %	масс. %	масс. %
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	$(2,6\pm0,2)+(0,277\pm0,006)\times T$	11,0	13,7	16,5
$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	(0,340±0,003)×T±0,1	10,2	13,6	17,0
$Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	(-0,5±0,2)+(0,267±0,004)×T	7,5	10,1	12,8
$Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	(10,7±0,2)+(0,575±0,013)×T	28,0	33,3	39,5

Сопоставление полученных температурных зависимостей растворимости Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O с литературными данными [52, 62] (таблица 1.6) показывает, что в литературных источниках значения растворимостей никелевых солей Туттона несколько занижены по сравнению с нашими результатами.



Рисунок 3.4 Температурные зависимости растворимости  $Me_{2}^{I}Ni(SO_{4})_{2}\cdot 6H_{2}O$  в воде

Поскольку молекулярные массы соединений исследуемого ряда существенно отличаются друг от друга, удобнее сравнивать температурные зависимости растворимости солей в том случае, когда их концентрации выражены в моляльностях (моль/1000 г H<sub>2</sub>O). В таблице 3.2 представлены моляльные концентрации всех исследованных растворов, насыщенных при температуре T = +40 °C.

Растворенная соль	с <sub>0</sub> , моль/1000 г H <sub>2</sub> O
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	0,40
$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,36
$Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,21
$Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,80
$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,77
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O без H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,42

Таблица 3.2 Моляльные концентрации водных растворов  $Me_2^1Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ , насыщенных при температуре T = +40 °C

Анализируя полученные температурные зависимости растворимости исследованных сульфатов можно сделать несколько выводов:

- в никелевом ряду солей Туттона наблюдается нелинейная зависимость растворимости солей в воде от радиуса щелочного катиона;

- благодаря высоким значениям растворимости  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  технологически наиболее выгодным является выращивание кристаллов из водных растворов этих солей, поскольку при росте в одном и том же температурном диапазоне и использовании кристаллизаторов одинакового объема масса полученных кристаллов будет значительно выше по сравнению с ANSH, KNSH и RNSH.

3.3 Температурные зависимости плотности насыщенных водных растворов солей

Расчет массы компонентов для приготовления раствора необходимого объема, а также возможность определения значений пересыщения раствора в процессе роста кристалла требуют знания температурных зависимостей

плотности насыщенных растворов. Измерения плотности водных растворов проводились в интервале температур насыщения  $T = +22 \div +50$  °C при термостатировании растворов, погрешность результатов измерений составляла  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>.

3.3.1 Зависимость плотности насыщенного водного раствора NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O от температуры

Полученные результаты исследований, графически представленные на рисунке 3.5, описываются выражениями (3.8) для растворов NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O с серной кислотой и (3.9) для растворов NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O без серной кислоты:

$$d_1 = (1,243 \pm 0.002) + 0,004 \times T \tag{3.8}$$

$$d_2 = (1,306 \pm 0.002) + 0,003 \times T, \tag{3.9}$$

где Т – температура насыщения раствора, °С,

 $d_1$ ,  $d_2$  – плотности растворов, г/см<sup>3</sup>.

Полученные температурные зависимости плотностей насыщенных водных растворов NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O достаточно хорошо согласуются с результатами, опубликованными в [93].



Рисунок 3.5 Зависимости плотности растворов сульфата никеля от температуры насыщения растворов. а – водный раствор NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – водный раствор NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O без H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

3.3.2 Зависимости плотности насыщенных водных растворов

 $Me_2^{I}Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  от температуры и концентрации

Температурные и концентрационные зависимости плотности насыщенных растворов солей Туттона, полученные с помощью линейной аппроксимации результатов исследований, выполненных в интервале температур +20 ÷ +50 °C, даны в таблице 3.3.

Таблица 3.3 Зависимости плотности насыщенных растворов некоторых солей Туттона от температуры и концентрации раствора

Растворенная соль	$d=f(T_{Hac}), \ r/cM^{3}$ для T = +25 ÷ +50 °C	d=f(c), г/см <sup>3</sup> для T = +25 ÷ +50 °С	
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	d=(1,018±0,003)+0,0016×T	d=(1,003±0,001)+0,0058×c	
$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	d=(1,015±0,001)+0,0017×T	$d=(1,015\pm0,002)+0,005\times c$	
Rb <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	d=(1,000±0,002)+0,0017×T	d=(1,000±0,002)+0,0064×c	
$Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	d=(1,006±0,003)+0,0073×T	d=(0,869±0,003)+0,0127×c	
$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	d=(1,046±0,001)+0,0033×T	d=(0,979±0,002)+0,0079×c	

3.4 Рост кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Для всех исследуемых кристаллов проводилась разработка методик их роста. Общим в методиках являлось следующее: кристаллы выращивали из водных растворов методом снижения температуры из точечных затравок на неподвижных платформах; перемешивание растворов было реверсивным, скорость перемешивания составляла 50 ÷ 70 об/мин.

При скоростях вращения мешалок ниже 50 об/мин (что соответствовало средним скоростям движения раствора менее 15 см/с) повышалась вероятность образования включений маточного раствора в растущих кристаллах, что, скорее всего, было связано с увеличением толщины диффузионного слоя раствора у растущих граней. При скоростях перемешивания растворов выше 80 об/мин наблюдалось спонтанное

вторичное зародышеобразование, в результате которого начинался рост паразитных кристаллов даже при небольших ( $\approx 0,5 \div 0,8$  %) значениях пересыщения растворов. Спонтанное зародышеобразование провоцировалось появлением в растворе пузырьков воздуха, вовлекаемых в объем раствора при высоких скоростях перемешивания, которые выступали в роли дополнительных центров кристаллизации.

Затравочные кристаллы получали в результате спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении пересыщенных растворов до комнатной температуры.

Составы маточных растворов и температурные режимы роста кристаллов рассчитывались на основании полученных нами температурных зависимостей растворимости солей.

#### Рост кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O из растворов разного состава

Для того чтобы иметь возможность сравнить интересующие нас свойства кристаллов  $\alpha$ -NSH, полученных из маточных растворов с pH = 0,2 и pH = 2,9, нами были выращены две серии кристаллов из данных растворов в кристаллизаторах объемом от 500 до 1800 мл. Во всех экспериментах условия роста, а именно: температуры насыщения растворов и режим их перемешивания были одинаковы. Темп снижения температуры растворов подбирался таким образом, чтобы с учетом изменения растворимости поддерживать в процессе роста одинаковые значения пересыщения растворов  $\sigma \approx 0,5 \%$ .

При этих условиях значения нормальных скоростей роста (R) граней кристаллов в направлении [100], [010] и [001] при росте из кислых растворов составляли:  $R_{[100]} = R_{[010]} = R_{[001]} \approx 1,1$  мм/сут, в случае роста кристаллов из растворов, не содержащих серную кислоту –  $R_{[100]} = R_{[010]} \approx 1,1$ ,  $R_{[001]} \approx 1,5$  мм/сут.

Кристаллы обеих серий имели габитус, описываемый осью симметрии 4 порядка, видимые глазом дефекты в них обнаружены не были (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 Внешний вид выращенных кристаллов α-NSH. а – кристалл, выращенный из раствора без добавления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – кристалл, выращенный из подкисленного раствора

### Рост кристаллов ANSH и KNSH

Первые кристаллы выращивали в кристаллизационных стаканах объемом 1800 мл, в дальнейшем рост проводился в 5-литровых кристаллизаторах. Средние значения начального пересыщения растворов ANSH и KNSH составляли около 0,5 ÷ 0,8 %, при попытках повысить пересыщение происходило спонтанное вторичное зародышеобразование, в результате которого на платформе и на дне кристаллизатора начинался рост «паразитных» кристаллов. В этом случае резко замедлялись скорости роста граней основного кристалла вследствие снижения пересыщения раствора.

Поскольку в работе [10], посвященной росту кристаллов KNSH, подчеркивалось, что рост проводился из растворов с добавлением соляной кислоты до pH = 2, мы провели аналогичные ростовые эксперименты. Рост кристаллов ANSH и KNSH из растворов с добавлением HCl проводился в кристаллизаторах объемом 300 мл, значения пересыщения раствора менялись в пределах  $\sigma \approx 0.5 \div 1.5$  %. В результате были получены кристаллы низкой прозрачности, пропускание которых в УФ области не превышало 20 %.

Добавление в ростовые растворы серной кислоты позволило достичь значений начального пересыщения  $1,0 \div 1,2$  % в отсутствие спонтанного зародышеобразования, при этом не наблюдалось снижения пропускания в ультрафиолетовой области. Поэтому в дальнейшем мы проводили рост кристаллов ANSH и KNSH из подкисленных растворов со значением pH =  $2 \div 2,5$ .

При скорости движения раствора  $\approx 15 \div 20$  см/с средние значения нормальных скоростей роста граней (100), (010), (001) кристалла ANSH R<sub>(100)</sub>, R<sub>(010)</sub>, R<sub>(001)</sub> не превышали 1,1; 1,4; 0,8 мм/сут при значениях пересыщения раствора  $\sigma \approx 0,8 \div 1,0$  %. Приблизительно при тех же значениях пересыщения и скорости движения раствора средние значения нормальных скоростей роста граней кристаллов KNSH были ниже: R<sub>(100)</sub>  $\leq 0,8$ , R<sub>(010)</sub>  $\leq 1,0$ , R<sub>(001)</sub>  $\leq 0,5$  мм/сут.

В некоторых случаях в секторах роста {010}, {100} и {201} как кристаллов ANSH, так и кристаллов KNSH наблюдались небольшие включения маточного раствора.

В результате серии экспериментов нами были выращены монокристаллы ANSH и KNSH хорошего оптического качества со средними размерами 60×70×45 мм<sup>3</sup> в направлении главных кристаллографических осей. Максимальная масса выращенных В 5-литровых кристаллизаторах кристаллов достигала 360 г.

На рисунке 3.7 представлены выращенные кристаллы  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  и  $K_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ .



а б Рисунок 3.7 Внешний вид выращенных кристаллов: а – ANSH, б – KNSH

## Рост кристаллов RNSH

Кристаллы RNSH выращивались из растворов со значением pH = 2÷ 2,5; объем растворов составлял 1,0 ÷ 1,8 л. Максимальные значения пересыщения раствора, которых удалось достичь без возникновения спонтанного зародышеобразования, составляли  $\sigma \approx 1,0 \div 1,2$  % при скорости движения раствора  $\approx 15 \div 20$  см/с. При этих условиях средние значения нормальных скоростей роста граней R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub> равнялись 0,3, 0,4 и 0,17 мм/сут соответственно.

Попытки повысить пересыщение растворов также приводили к образованию включений маточного раствора в секторах роста {010}, {100} и {201}.

В итоге в кристаллизаторах объемом 1,8 л были выращены прозрачные монокристаллы RNSH размером до 25×30×20 мм<sup>3</sup> вдоль направлений главных кристаллографических осей (рисунок 3.8).



Рисунок 3.8 Внешний вид выращенного кристалла RNSH

# Рост кристаллов CNSH

Разработка методики роста кристаллов CNSH также проводилась в кристаллизаторах малого объема – 1,0 ÷ 1,8 л. В первой серии экспериментов значения водородного показателя кристаллизационных растворов CNSH составляли 3,5 ÷ 4,0.

При скоростях движения раствора  $\approx 15 \div 20$  см/с средние значения нормальных скоростей роста граней  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  не превышали соответственно 1,5; 1,7; 0,5 мм/сут при значениях пересыщения раствора  $\sigma \approx 1,0 \div 1,2$  %.

В кристаллах CNSH, выращенных в этой серии экспериментов, наблюдались включения маточного раствора, преобладающие в секторах роста {201}, {010} и {100}, кроме того часто наблюдалось образование трещин в объеме растущих кристаллов, причем с увеличением значений пересыщения раствора вероятность возникновения трещин возрастала.

Применяя разработанную методику, нам удалось вырастить монокристаллы CNSH размером до 35×30×15 мм<sup>3</sup>, в большинстве из них содержались описанные выше объемные дефекты.

Изучение габитуса кристалла CNSH показало, что этот кристалл обладает более высокой анизотропией нормальных скоростей роста  $R_{[100]}$ :  $R_{[010]}$ :  $R_{[001]} \approx 2,3:2:1$  по сравнению с ANSH, KNSH и RNSH [27] (рисунок 3.9).



Рисунок 3.9 Внешний вид выращенного кристалла CNSH

# Рост кристаллов KCSH

Кристаллы КСЅН получали из растворов объемом от 1,0 до 1,8 л. Значения водородного показателя синтезированных растворов КСЅН лежали в пределах pH = 5,0 ÷ 5,5.

При пересыщениях растворов  $\sigma \approx 0.8 \div 1.0$  % средние значения нормальных скоростей роста граней  $R_x$ ,  $R_y$  и  $R_z$  составляли 0.5, 0.65 и 0.4 мм/сут, соответственно. Даже при столь малых пересыщениях рост кристаллов часто сопровождался вторичным зародышеобразованием и разрастанием «паразитных» кристаллов. В большинстве случаев в кристаллах наблюдалось образование включений раствора, преимущественно в секторах роста {010}, {100} и {201}.

В результате серии экспериментов нами были выращены монокристаллы KCSH размером до 35×50×25 мм<sup>3</sup> вдоль направлений главных кристаллографических осей (рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 Внешний вид выращенного кристалла КСSH

Выводы к Главе 3

В результате использования разработанных методик роста нами были получены монокристаллы α-NSH, ANSH, KNSH, RNSH, CNSH и KCSH, причем крупные кристаллы КСSH, RNSH и CNSH, размерами, соответственно, до 35×50×25, 25×30×20 и 35×30×15 мм<sup>3</sup>, оптического качества были выращены впервые. Размеры и структурное совершенство полученных монокристаллов позволили провести дальнейшие исследования ряда их свойств, являющихся функциональными для УФ фильтров в приборах солнечно-слепой технологии.

Однако невысокие значения нормальных скоростей роста граней кристаллов, повышению которых препятствовали процессы дефектообразования в кристаллах и гетерогенного зародышеобразования, свидетельствуют о необходимости более детального исследования влияния различных факторов на процессы роста кристаллов, таких как:

- примесный состав и pH кристаллизационных растворов, а также присутствие в них механических примесей;

- режимы перемешивания растворов;

- температурные режимы роста.

# ГЛАВА 4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ α-NiSO4·6H2O, НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ СОЛЕЙ ТУТТОНА

Наиважнейшим параметром оптических фильтров являются их спектральные характеристики, поэтому, вырастив на основании разработанных методик первые кристаллы – представители каждого вида соединений, мы в первую очередь исследовали их спектры пропускания.

Кроме того, нас крайне интересовала термостабильность выращенных сульфатов, поскольку успешная работа приборов с кристаллическими УФ фильтрами в условиях перепада температур непосредственно связана с этим качеством кристаллов. Для того чтобы иметь возможность сравнивать начальные температуры дегидратации разных соединений, необходимо было проводить термогравиметрические эксперименты в одинаковых условиях, учитывающих кинетику происходящих при разложении процессов.

4.1 Спектральные характеристики кристаллов

Известно, что спектральные характеристики кристаллов ANSH, KNSH и RNSH в интервале длин волн 200 ÷ 900 нм имеют общий вид и, кроме того, близки к характеристикам кристалла α-NSH [18].

Нами были исследованы спектры пропускания всех выращенных кристаллов в диапазоне 200 ÷ 3000 нм, для кристаллов CNSH спектральная характеристика была получена впервые.

Как и ожидалось, характеры спектров пропускания кристаллов α-NSH и исследованных никелевых солей Туттона, в том числе и кристалла CNSH, в интервале длин волн 200 ÷ 1200 нм имеют общий вид, обусловленный наличием в структуре этих кристаллов шестиводного никелевого комплекса. В этом спектральном диапазоне для никелевых сульфатов характерны три области прозрачности: в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК областях спектра. При этом частотные диапазоны пропускания и положения

максимумов у всех исследованных кристаллов были близки. Что же касается интенсивностей пиков пропускания, картина несколько иная: если в области ближнего ультрафиолета их значения близки для всех кристаллов, то в видимой области кристалл α-NSH обладает минимальным пропусканием.

Кристалл K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (КСSH) в том же интервале длин волн (200 ÷ 1200 нм) также обладает полосчатым спектром пропускания, однако его характер несколько иной. КСSH имеет две области прозрачности, причем эти области существенно шире, чем у кристаллов Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и α-NSH. Первая захватывает как ультрафиолетовый, так и видимый участки спектра (200 ÷ 450 нм), вторая – видимый и ближнюю ИК область (560 ÷ 1150 нм). При этом максимальное пропускание образцов КСSH в ультрафиолетовой области не уступало никелевому семейству сульфатов. Таким образом, в исследованном интервале длин волн спектр поглощения кристалла КСSH действительно определяется наличием иона [Co·6H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>, поскольку выявленные полосы поглощения КСSH соответствуют переходам <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(F) → <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(P) (~540 нм) и <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(F) → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub> (~1200 нм), присущим данному комплексу [37].

Исследование спектральных характеристик кристаллов в интервале длин волн 900÷3000 нм показало, что единственным кристаллом, непрозрачным в данном диапазоне, является α-NSH. У всех исследованных представителей класса солей Туттона, в том числе и КСSH, в интервале 1200÷2000 нм обнаружились две общие прозрачные области, в которых максимальные интенсивности пропускания не превышают нескольких процентов.

Демонстрируемые характеры спектров пропускания в интервале 200 ÷ 2000 нм и высокие коэффициенты прохождения света в ультрафиолете позволяют использовать все исследованные кристаллы в качестве фильтров в УФ области спектра

Усредненные данные по спектральным характеристикам кристаллов в интервале 200 ÷ 3000 нм сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 Области прозрачности кристаллов, положения максимумов пропускания и их интенсивность

Ириотони		УФ	Видимая	WV of rearry		
Кристалл		область	область			
α-NSH	области прозрач., нм	200÷350	430÷580	800÷930		
	$\lambda_{max}$ , HM	245	490	858		
	I/I <sub>0λmax</sub> , %	89	40	1		
ANSH	области прозрач., нм	190÷360	420÷607	745÷930	1296÷1477	
	$\lambda_{max}$ , HM	253	480	860	1420	
	I/I <sub>0λmax</sub> , %	81	56	5	1	
	области прозрач., нм	190÷360	420÷607	745÷920	1300÷1470	
KNSH	$\lambda_{max}$ , HM	262	485	850	1440	
	Ι/Ι <sub>0λmax</sub> , %	82	46	4	1	
CNSH	области прозрач., нм	200÷350	430÷650	795÷980	1380÷1490	1840÷1887
	$\lambda_{max}$ , HM	253	490	875	1445	1865
	Ι/Ι <sub>0λmax</sub> , %	85	60	8	1	0,3
RNSH	области прозрач., нм	190-365	430-610	745÷930	1290÷1480	1720÷1885
	$\lambda_{max}$ , HM	296	487	860	1445	1865
	I/I <sub>0λmax</sub> , %	75	65	19	3	0,3
KCSH	области прозрач., нм	200÷450	560÷	-1150	1255÷1500	
	$\lambda_{max}$ , HM	275	715		1440	
	$I/I_{0\lambda max}$ , %	85	64		0,1	

На рисунке 4.1 графически изображены спектры пропускания исследованных кристаллов в интервале длин волн 200 ÷ 1000 нм.



Рисунок 4.1 Спектры пропускания исследованных кристаллов

Проанализировав спектральные характеристики исследованных кристаллов, можно прийти к следующим выводам:

- для применения в качестве УФ фильтра лучшими оптическими свойствами обладает кристалл α-NSH, демонстрирующий самое низкое пропускание в видимой и ближней ИК областях и самое высокое – в УФ диапазоне;

- все исследованные никелевые соли Туттона, благодаря своим оптическим характеристикам, также могут быть успешно использованы в качестве материалов для создания солнечно-слепых УФ фильтров;

- длинноволновой край УФ полосы пропускания К<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O захватывает ближнюю ультрафиолетовую область, однако данный кристалл не пропускает излучение в диапазоне 450 ÷ 560 нм, прозрачном для никелевых сульфатов.

#### 4.2 Термостабильность кристаллов

Поскольку устойчивость кристаллической структуры к изменению температуры является важной характеристикой оптических кристаллов, для нас представляло большой интерес исследование термической стабильности всего семейства выращенных нами кристаллов.

#### 4.2.1 Термостабильность кристаллов α-NSH

Ранее в работах [39-45] при различных условиях проводились термогравиметрические исследования кристаллов α-NSH, выращенных из водных растворов без добавления кислоты. Нам предстояло определить влияние содержания серной кислоты в маточном растворе на значения температуры начала дегидратации выращенных кристаллов.

На первом этапе была выполнена серия термогравиметрических исследований монокристаллических образцов в статической атмосфере воздуха, скорость нагрева составляла 2 К/мин. При данной скорости нагрева процесс дегидратации кристаллов  $\alpha$ -NSH, выращенных из растворов без кислоты, начинался при температуре  $T_{\mu} \cong +74$  °C. Кристаллы, выращенные из подкисленных растворов, начинали терять кристаллизационную воду при  $T_{\mu} \cong +73$  °C.

Исследования монокристаллических образцов, изготовленных из тех же кристаллов, проведенные со скоростью нагрева 1 К/мин, дали средние начальные температуры дегидратации равные +44 и +43 °C для α-NSH, выращенных из раствора с добавкой серной кислоты и без нее соответственно (рисунок 4.2).

Дальнейшее уменьшение скорости нагрева (0,12 К/мин) снизило средние значения начальной температуры дегидратации этих кристаллов до величин +40 и +39 °C соответственно.

На основании полученных результатов с учетом погрешности определения начальной стадии разложения материала (ΔT ~ ±2 K) нами был сделан вывод, что присутствие в маточном растворе серной кислоты не

оказывает влияния на значения температуры начала дегидратации кристаллов α-NSH.



Рисунок 4.2 Термогравиметрические кривые монокристаллических образцов α-NSH, полученные со скоростью нагрева 1,0 К/мин. 1– α-NSH, выращенный из раствора без H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – α-NSH, выращенный из раствора с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

4.2.2 Кристаллы Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

В первых сериях экспериментов исследовались порошкообразные образцы в статической атмосфере воздуха, скорость нагрева составляла 5 К/мин. В результате проведенных исследований было обнаружено, что температуры начала дегидратации кристаллов, образующих никелевый ряд солей Туттона, изменяются немонотонно с увеличением радиуса щелочного катиона. Поэтому для уточнения результатов были проведены повторные исследования монокристаллических образцов со скоростями нагрева 5 К/мин и 0,12 К/мин. Как и следовало ожидать, было выявлено существенное влияние температурных режимов на значения начальных температур разложения всех исследованных кристаллов.

На рисунке 4.3 представлены ТГ и ДСК-кривые, полученные в результате исследования поликристаллических образцов солей Туттона со скоростью нагрева 5 К/мин, а на рисунке 4.4 – монокристаллических образцов со скоростью нагрева 0,12 К/мин.



Рисунок 4.3 ТГ и ДСК-кривые порошкообразных образцов солей Туттона. Скорость нагрева 5 К/мин. а – ANSH, б – KNSH, в – RNSH, г – CNSH, д – KCSH.



Рисунок 4.4 ТГ-кривые монокристаллических образцов солей Туттона. Скорость нагрева 0,12 К/мин. а – ANSH, б – KNSH, в – RNSH, г – CNSH, д – KCSH.

Измеренные температуры начала дегидратации ( $T_{\rm H}$ ) сведены в таблицу 4.2, в эту же таблицу добавлены результаты, полученные для образцов  $\alpha$ -NSH при тех же условиях проведения экспериментов. Данные о термостабильности кристаллов CNSH и RNSH в литературных источниках отсутствуют, проведенные нами термогравиметрические исследования этих кристаллов были выполнены впервые.

Таблица 4.2 Температуры начала дегидратации α-NSH и солей Туттона, измеренные при разных условиях проведения термогравиметрических экспериментов

Кристалл	KNSH	RNSH	CNSH	ANSH	KCoSH	α-NSH
Т <sub>1н</sub> , °С	поликристаллические образцы, скорость нагрева – 5,0 К/мин					
	+62	+76	+73	+62	+59	+54
Т <sub>2н</sub> , °С	монокристаллические образцы, скорость нагрева – 5,0 К/м					
	+100	+109	+107	+97	+86	+79
Т <sub>3н</sub> , °С	монокристаллические образцы, скорость нагрева – 0,12 К/мин					
	+48	+66	+62	+48	+47	+42

Сравнение полученных температур дегидратации начала С имеющимися в литературных источниках данными показывает, ЧТО опубликованные значения начальных температур ранее разложения кристаллов KNSH (+97 ÷ +110 °C) [10, 14, 15] и ANSH (+125 ÷ +135 °C) [11, 15] завышены даже относительно результатов, полученных нами при высокой скорости нагрева образцов.

Столь существенная разница в значениях T<sub>н</sub>, полученных нами для монокристаллических образцов одного и того же соединения при разных скоростях нагрева, может быть объяснена тем, что у фазовых превращений, протекающих в две стадии (зародышеобразование и разрастание зародышей), к числу которых относится процесс дегидратации, зачастую лимитирующей стадией является именно процесс зародышеобразования [94]. Очевидно, что при скоростях нагрева, превышающих некую пороговую величину, невозможно четко зафиксировать начальный этап зародышеобразования дегидратированной фазы.

В случае проведения экспериментов с медленным нагревом кристаллов (0,12 К/мин) на кривой ДСК не были зафиксированы явные эндотермические пики, обычно сопровождающие процессы дегидратации кристаллов при их нагревании. Обнаруженные тепловые аномалии находились чуть выше уровня фонового сигнала, что может свидетельствовать о том, что данные
процессы проводились в условиях, близких к равновесным. А следовательно, значения температуры начала дегидратации, определенные нами при медленном нагреве, находятся ближе к истинным значениям.

Выявленная существенная разница температур начала разложения порошкообразных образцов монокристаллических И одноименных соединений может быть объяснена тем, что температура начала фазового превращения определяется также и кинетическими процессами, связанными с образованием зародышей новой фазы [94]. Одним из многих факторов, влияющих на кинетику зародышеобразования, является природа образца (монокристалл или порошок). Поскольку при уменьшении размера частиц (в случае порошка) резко возрастает площадь поверхности кристалла, это приводит к увеличению скорости реакции образования новой фазы, то есть при непрерывном нагреве регистрируемое начало изменения массы для образцов порошка будет начинаться при более низких температурах, чем для монокристаллических образцов при тех же условиях эксперимента.

Подытоживая результаты термогравиметрических исследований, необходимо отметить, что, как И ожидалось, результаты термогравиметрических исследований показали, что в зависимости от скорости нагрева и состояния образцов абсолютные значения температуры начала дегидратации меняются, однако соотношения между ними остаются постоянными: α-NSH и KCSH заметно уступают кристаллам никелевых солей Туттона в термостабильности, при этом внутри никелевого ряда двойных солей выявлено немонотонное изменение температуры начала дегидратации от радиуса щелочного катиона. Сравнительный анализ изменения начальной температуры разложения внутри ряда Ме<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O с особенностями структуры этих соединений будет представлен в главе 5.

Поскольку абсолютные значения температуры дегидратации сильно зависят от условий проведения экспериментов, имеет смысл характеризация лишь относительной температурной устойчивости кристаллов. При этом

необходимо проводить исследования при одних и тех же условиях; скорость нагрева 5 К/мин достаточна для оценки термостабильности поликристаллических образцов, при этом исключается влияние на результат формы образцов и морфологии их поверхности.

4.3 Исследование анизотропии микротвердости кристаллов методом микроиндентирования

Успешное использование кристаллического материала в оптических устройствах требует знания его механических свойств, поскольку изготовление конечного оптического элемента непосредственно сопряжено с механической обработкой кристалла.

4.3.1 Некоторые данные о микротвердости кристалла α-NSH

Исследования микротвердости по Виккерсу (H), а также определение средних значений длин трещин (L) для сколов по плоскостям спайности (001) проводились с использованием четырех кристаллов  $\alpha$ -NSH, выращенных из растворов с добавлением серной кислоты и без нее. В таблице 4.3 приведены средние значения микротвердости и длин трещин при рабочей нагрузке P = 15,88 г.

Таблица 4.3 Значения микротвердости по Виккерсу и средней длины трещин для сколов по спайности (001) кристаллов α-NSH, выращенных из растворов с разными значениями pH

рН раствора	Среднее значение микротвердости Н, Па	Стандарт. отклонение Н, %	Средняя длина трещин L, мкм	Стандарт. отклонение L, %
0,2	760	4,58	15,90	6,47
2,9	761	0,61	17,33	2,01

Значение для каждого скола усреднялось по 20 отпечаткам, статистическая ошибка среднего H и L в пределах такой выборки - 2 % и 4 % соответственно. Было определено значение микротвердости для плоскости спайности кристалла α-NSH, равное 760 МПа, данное значение с хорошей точностью совпадало для кристаллов, выращенных из растворов разного состава. Средняя длина трещин для кристаллов, выращенных из растворов без кислоты, оказалась на 12 % выше. Эта разница в два раза превышает разброс значений длины трещин кристаллов, выращенных из растворов одного состава.

На рисунке 4.5 представлены картины индентирования на плоскости (001) кристалла α-NSH, выращенного из раствора с добавлением серной кислоты.



Рисунок 4.5 Внешний вид отпечатков индентора на сколе (001) в отраженном и проходящем свете для кристаллов α-NSH, выращенных из водных растворов с добавлением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 4.3.2 Исследование микротвердости кристалла ANSH

Имея результаты термогравиметрических исследований кристаллов α-NSH и ANSH, мы предположили, что так же как температура начала дегидратации, у кристалла ANSH (в сравнении с α-NSH) должна возрасти механическая твердость, что может быть объяснено более сильными водородными связями в кристалле ANSH.

Измерения микротвердости по Виккерсу плоскостей (010) и (001) кристаллов ANSH проводились при нагрузке P = 20 г; их значения составили 1000±100 и 1370±100 МПа соответственно, что подтвердило наше предположение, т.к. среднее значение микротвердости плоскости (001) кристалла  $\alpha$ -NSH равнялось 760±15 МПа. Разные значения микротвердости граней (010) и (001) кристаллов ANSH свидетельствуют о наличии анизотропии второго рода в этом кристалле с коэффициентом анизотропии  $k_2 = 1,4$ .

На плоскости (010) кристалла ANSH была обнаружена анизотропия твердости первого рода, т.е. разная твердость в разных направлениях одной грани. Коэффициент анизотропии микротвердости первого рода  $k_1 = (d_{max}/d_{min})^2 = 1,5.$ 

Качественно был определен характер разрушения плоскостей (100), (010), (001) при индентировании сферическим индентором. На плоскости симметрии ANSH (010) трещины образуются по плоскостям (001) и {201}, по литературным данным плоскость {201} является плоскостью вторичной спайности в этом кристалле [32]. На плоскости (100) разрушение происходит по плоскости (010), а на плоскости (001) – также на плоскости (010) и перпендикулярно ей.

Следовательно, для кристалла ANSH характерна анизотропия твердости и разрушения, что связано с симметрией кристалла и с особенностями сил связи в нем. Плоскости {010} и {201} являются плоскостями вторичной спайности.

### 4.3.3 Исследование микротвердости кристалла CNSH

Значения микротвердости по Виккерсу плоскостей (010) (при двух ориентациях индентора), (001), (100) кристалла CNSH при нагрузке P = 20 г составили 1000±100, 800±100, 1140±100, 870±100 МПа соответственно.

Разная твердость на разных гранях, так же как и у ANSH, свидетельствует о наличии анизотропии микротвердости второго рода с коэффициентом анизотропии не менее  $k_2 = 1,4$ .

Изменение структуры CNSH по сравнению с ANSH, вызванное бо́льшим радиусом иона цезия, приводит к тому, что плоскость (010) не является в CNSH плоскостью спайности. Как показали результаты индентирования, спайность по {201} весьма несовершенна.

С помощью индентирования по Кнупу была изучена анизотропия разрушения плоскости (010) CNSH. При ориентации большой диагонали индентора вдоль проекций шести плоскостей, лежащих перпендикулярно плоскости (010), только по проекциям плоскостей (201) и (100) не наблюдалось хрупкое разрушение, т.е. происходила пластическая деформация. Наибольшее разрушение наблюдалось по проекции плоскости (001), которая, как и в кристалле ANSH, имеет наибольшую твердость.

4.4 Исследование линейных коэффициентов теплового расширения

## кристалла CNSH

В отличие от остальных исследованных кристаллов никелевого ряда в большинстве кристаллов CNSH, полученных методом снижения температуры, на определенном этапе их роста наблюдалось образование объемных трещин. Известно, что для некоторых кристаллов, например дигидрофталата аммония [95], характерна аномальная анизотропия теплового расширения, связанная с разными знаками линейных коэффициентов теплового расширения вдоль различных кристаллографических направлений.

Поскольку причина возникающих в кристаллической решетке CNSH напряжений, вызывающих образование трещин, не была ясна, были исследованы линейные коэффициенты теплового расширения кристалла CNSH по направлениям [001], [010] и [001].

В результате исследований в кристалле CNSH была выявлена анизотропия значений линейных коэффициентов теплового расширения

вдоль направлений [100], [010] и [001]:  $\alpha_{[100]} = 20,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = 19,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 34,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , но не обнаружено чередование их знаков. Выявленное различие в значениях линейных коэффициентов теплового расширения CNSH не обязательно должно приводить к возникновению напряжений в кристаллах, вызывающих их растрескивание при росте методом снижения температуры растворов.

#### Выводы к Главе 4

Подытоживая данную главу, можно сформулировать следующие выводы:

- исследование спектральных характеристик кристаллов, принадлежащих к никелевому ряду солей Туттона (в том числе впервые выполненное для CNSH) показало, что их спектры пропускания в интервале 200 ÷ 1200 нм, как и спектр кристалла α-NSH, имеют общий вид, объясняемый наличием в структурах всех этих кристаллов общего катиона  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Все никелевые кристаллы имеют высокое пропускание в солнечно-слепой области УФ излучения и могут успешно использоваться в качестве материалов для ССТ. При этом α-NSH продемонстрировал лучшие функциональные характеристики УΦ фильтра, поскольку обладает наименьшим пропусканием в видимой и ближней ИК областях;

- результаты впервые проведенного исследования спектральных характеристик КСЅН показали, что данный кристалл в интервале  $200 \div 1200$  нм также имеет полосчатый спектр пропускания, определяемый присутствием в его структуре катиона  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ , с областью поглощения  $450 \div 560$  нм, характерной для данного комплекса [37]. Высокое пропускание КСЅН в интервале  $200 \div 300$  нм в сочетании с общим характером спектра позволяют использовать этот кристалл в качестве эффективного УФ фильтра в приборах солнечно-слепой технологии.

- проведенные ТГ-исследования кристаллов  $\alpha$ -NSH, Me<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и КСSH показали, что  $\alpha$ -NSH и КСSH заметно уступают кристаллам Me<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в термостабильности. При этом в ряду никелевых солей Туттона выявлено немонотонное изменение температуры начала разложения с ростом радиуса щелочного катиона. Установлено, что скорость нагрева 5 К/мин достаточна для оценки относительной термостабильности поликристаллических образцов простых и сложных сульфатов переходных металлов, при этом исключается влияние на результат формы образцов и морфологии их поверхности;

- исследования микротвердости и разрушения отдельных плоскостей кристаллов CNSH и ANSH выявили существенную анизотропию их механических свойств, вполне закономерную для кристаллов данного класса симметрии. Средние значения микротвердости исследованных плоскостей CNSH, ANSH и α-NSH близки между собой. У кристалла ANSH выявлено две плоскости спайности: (010) и (201); у CNSH – только одна: (010); в целом кристалл CNSH оказался более хрупким по сравнению с ANSH.

# ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ СОЛЕЙ

Кристаллические структуры ANSH, KNSH и KCSH изучены достаточно полно [63, 64, 66-72], при этом всего по одной работе посвящено структурным исследованиям кристаллов RNSH и CNSH [65, 73]. Для того чтобы сделать возможным анализ структурных изменений, происходящих внутри ряда  $Me_2^INi(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  с увеличением радиуса щелочного катиона, необходимо было провести уточнение кристаллической структуры CNSH и RNSH.

5.1 Кристаллическая структура  $Rb_2Ni(SO_4)_2$ ·6H<sub>2</sub>O и  $Cs_2Ni(SO_4)_2$ ·6H<sub>2</sub>O

Характеристики проведенных рентгеноструктурных экспериментов помещены в таблице 5.1. На первом этапе расчетов не учитывались атомы водорода, а уточнялись координаты всех атомов, кроме атомов Ni, которые находятся в частном положении, шкальный фактор, изотропный параметр экстинкции и параметры тепловых колебаний в анизотропном приближении.

Для локализации атомов водорода строились разностные синтезы электронной плотности по массивам вычисленных и экспериментальных структурных амплитуд. Максимальным остаточным пикам, находящимся на расстоянии, не превышающем 1 Å от атомов кислорода, принадлежащих молекулам воды, были приписаны координаты атомов водорода. На заключительном этапе уточнялись все определенные ранее структурные параметры вместе с координатами атомов водорода и их изотропными параметрами тепловых колебаний.

Химическая формула	Rb <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Диаметр образца, мм	0,25(1)	0,24(1)
Дифрактометр	X calibur S	ENRAF-NONIUS CAD-4F
Излучение; λ, Å	Mo <sub>Kα</sub>	Mo <sub>Kα</sub>
θ <sub>max</sub> , град	66,52	44,71
Число уточняемых	162	182
параметров		
R1/wR2, %	1,78/2,81	1,71/1,95
Программы	JANA 2000	JANA 98

Таблица 5.1 Параметры рентгеноструктурных экспериментов для уточнения структуры монокристаллов Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

В таблице 5.2 приведены основные полученные кристаллографические характеристики кристаллов RNSH и CNSH, а также имеющиеся литературные данные.

Таблица 5.2 Основные кристаллографические характеристики кристаллов  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 

Химическая формула	Rb <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		$Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$		
	наши результаты	[65]	наши результаты	[73]	
Симметрия, пр.гр., <i>Z</i>	моноклинная, P2 <sub>1</sub> /c, 2				
<i>a</i> , Å	6,2219(9)	6,221(2)	6,3576(8)	6,358(1)	
<i>b</i> , Å	12,4053(17)	12,410(2)	12,7660(17)	12,767(2)	
<i>c</i> , Å	9,1368(12)	9,131(2)	9,2550(10)	9,259(2)	
β,°	106.082(12)	106,06(2)	106,97(1)	107,00(2)	
V, Å <sup>3</sup>	677,6	677,5	718,4	718,7	
D, г/см <sup>3</sup>	2,60	2,60	2,88	2,88	

Сравнение результатов рентгеноструктурного анализа с имеющимися в литературе данными [65, 73] показывает, что относительные расхождения в значениях параметров элементарной ячейки не превышают 7×10<sup>-2</sup> %. На рисунке 5.1 показан фрагмент структуры кристаллов RNSH и CNSH без атомов водорода.



Рисунок 5.1 Фрагмент кристаллической структуры RNSH и CNSH

5.2 Связь структурных особенностей кристаллов Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O со значениями начальной температуры дегидратации

Особый интерес представляет обнаруженное нелинейное изменение температуры начала дегидратации кристаллов, составляющих никелевый ряд солей Туттона: KNSH - RNSH - CNSH.

Нами был проведен сравнительный анализ структуры кристаллов (M<sup>1+</sup>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, M<sup>1+</sup> = K, Rb, Cs с целью установления, какие особенности кристаллической структуры могут быть ответственны за изменение температуры начала дегидратации внутри данного изотипного ряда.

Как упоминалось выше, структура данных кристаллов представляет собой каркас из комплексных октаэдрических катионов  $[Ni (H_2O)_6]^{2+}$ , расположенных в центрах инверсии и связанных водородными связями с тетраэдрическими анионами  $[SO_4]^{2-}$ . Внутри каркаса находятся ионы целочного металла в полиэдре  $[M^{1+}O_8]$  неправильной формы. Размеры полиэдра увеличиваются с увеличением ионного радиуса катиона, что приводит к увеличению объема элементарной ячейки кристаллов RNSH и CNSH по сравнению с KNSH на 4,2 и 10,4 % соответственно.

Расширение полиэдра  $[M^{1+}O_8]$  вызывает смещение и поворот  $[SO_4]^{2-}$ тетраэдров, что порождает изменение длин и направлений водородных связей между атомами кислорода тетраэдра и октаэдра (таблица 5.3). Водородные связи, в свою очередь, изменяют размеры и форму октаэдра  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  (рисунок 5.2). С увеличением ионного радиуса щелочного металла увеличиваются длины водородных связей с участием атомов кислорода О5 и О7 октаэдра, при этом углы O1...O5...O3 и O2...O7...O4 уменьшаются, а длины водородных связей атома O6 уменьшаются с одновременным увеличением угла O1...O6...O2. Расстояния внутри октаэдра между атомом Ni и атомами O5 увеличиваются, а между Ni и O6 уменьшаются, таким образом, расширение полиэдра  $[M^{1+}O_8]$  приводит к сжатию октаэдра  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  по направлению O6 – O6 и растяжению его по направлению O5 – O5.

С ростом радиуса щелочного катиона наблюдается немонотонное изменение длины диагонали никелевого октаэдра по направлению O7 – Ni – O7: у KNSH это расстояние максимально, у RNSH – минимально, а соответствует характер ЭТОГО изменения характеру изменения термостабильности кристаллов никелевого ряда солей Туттона. Это может объясняться тем, что атомы О7 принадлежат двум наиболее удаленным от Ni воды, первыми покидающим структуру кристаллов при молекулам нагревании. Таким образом, уменьшение расстояний O7 – Ni – O7 в

изотипном ряду KNSH – CNSH – RNSH соответствует увеличению термостабильности кристаллов.

Таблица 5.3 Некоторые структурные параметры кристаллов CNSH, RNSH, KNSH, M $^{1+}$  = Cs, Rb, K

		CNSH	RNSH	KNSH [68]
Эффективный ионный радиус катиона М <sup>1+</sup> , Å [74]		1,67	1,52	1,38
Объем элемен	птарной ячейки, Å <sup>3</sup>	718,4	677,6	650,56(8)
	Комплек	сный катион [N	$i(H_2O)_6]^{2+}$	
Decorregiung	$Ni - O5 \times 2$	2,0329(14)	2,0227(20)	2,0205(13)
Расстояния,	Ni – O6×2	2,0596(13)	2,0672(17)	2,0758(13)
A	$Ni - O7 \times 2$	2,0796(16)	2,0781(22)	2,0850(12)
	O5 - Ni - O6	89,167(72)	89,722(78)	89,55(6)
Углы,°	O5 - Ni - O7	89,149(76)	89,641(82)	89,89(6)
	O6 - Ni - O7	88,501(68)	88,351(77)	88,39(5)
	Водородная св	язь О(октаэдр)	– О(тетраэдр)	
	O5 – O1	2,7566(20)	2,7398(28)	2,7253(18)
	O5 – O3	2,6819(19)	2,671(3)	2,6606(16)
Расстояния, Å	O6 – O1	2,7401(19)	2,7516(25)	2,7858(19)
	O6 – O2	2,7835(23)	2,7929(29)	2,8157(20)
	O7 – O2	2,7551(20)	2,7416(30)	2,7441(18)
	O7 – O4	2,7219(18)	2,6971(23)	2,6706(16)
Водор	одные связи О(т	етраэдр)О(о	ктаэдр)О(те	траэдр)
	010503	94,134(82)	97,800(86)	101,668(68)
Углы,°	020601	116,807(78)	115,442(83)	113,613(62)
	040702	99,423(84) 102,192(95)		103,622(74)
	Пе	рлиэдр [ $M^{l+} - O$	8}]	
	$M^{1+} - O1$	3,0542(13)	3,0542(13) 2,8687(18)	
	$M^{1+}-O2$	3,0871(11)	2,9326(16)	2,8111(14)
Расстояния, Å	$M^{1+} - O3$	3,1108(16)	2,9887(17)	2,9092(16)
	$M^{1+} - O3$	3,0947(13)	2,9781(21)	2,8859(16)
	$M^{1+} - O4$	3,2683(14)	3,1391(21)	2,9625(19)
	$M^{1+} - O4$	3,3153(16)	3,2159(23)	3,2562(19)
	$M^{1+} - O6$	3,4204(15)	3,2247(19)	3,1078(14)
	M <sup>1+</sup> - O7	3,3049(17)	3,1151(21)	2,9652(14)



Рисунок 5.2 Ближайшее окружение октаэдра [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Стрелками показаны направления изменения длин связей при увеличении ионного радиуса щелочного металла M – Cs, Rb, K

Аналогичный анализ провели для представителей кобальтового ряда солей Туттона ( $Me_2^ICo(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ). Были определены температуры начала дегидратации кристаллов  $Me_2^ICo(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (где  $Me_1^I - K$ , Rb, Cs) и проанализирована корреляция их термостабильности и расстояния Co – O6, где O6 – атомы кислорода двух наиболее удаленных от Co молекул воды в октаэдре  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ .

Результаты, приведенные в таблице 5.4, показывают, что и для кобальтового ряда солей Туттона существует зависимость термостабильности кристаллов от расстояния Co – O6. На рисунке 5.3 графически отображена связь термостабильности кристаллов  $Me_2^INi(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  и  $Me_2^ICo(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  и расстояния O7(O6).

Таблица 5.4 Связь термостабильности кристаллов ряда Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O с особенностями кристаллической структуры

	Т <sub>дег</sub> , °С; нагрев	Расстояния Со – О в октаэдре			
Кристалл	0,12 К/мин,	$\left[\text{Co}{\cdot}6\text{H}_2\text{O}\right]^{2+},\text{\AA}$			
1	монокристал. образцы	Co-O7×2	Co-O5×2	Co-O6×2	
K <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (KCSH)	47	2,0391(13)	2,1215(13)	2,1369(13)	
Rb <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (RCSH)	49	2,0485(20)	2,1103(17)	2,1220(22)	
Cs <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (CCSH)	51	2,0677(20)	2,1051(20)	2,1196(18)	



a)  $Me_2^I Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 

 $\delta$ ) Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Рисунок 5.3 Связь термостабильности кристаллов  $Me_2^{I}Me_2^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  с расстоянием  $Me_2^{II} - O$ , где O – атом кислорода двух наиболее удаленных от  $Me_2^{II}$  молекул воды

5.3 Исследование реальной структуры кристаллов методом проекционной рентгеновской топографии

Известно, что на оптические свойства кристаллов существенное влияние оказывает их реальная структура. Для оценки влияния условий роста на качество выращенных кристаллов была получена серия проекционных рентгеновских топограмм.

Кристалл а-NSH

На рисунке 5.4 представлена рентгеновская топограмма плоскости (110) кристалла α-NSH, демонстрирующая структуру первых выращенных нами кристаллов.



Рисунок 5.4 Проекционная рентгеновская топограмма (110)-среза кристалла α-NSH. СГ – секториальные границы, ВСГ – вицинально-секториальные границы, ДП – дислокационные пучки, ЗГ – зонарные границы

При данном направлении вектора дифракции в секторах роста {111} и {113} явно выраженные дефекты не наблюдаются. Граница секторов роста {001} и {111} (СГ) расположена наклонно к поверхности образца, благодаря чему на топограмме получено изображение ее плоскости. Наличие изломов на границе данных секторов указывает на происходившие изменения в

соотношениях скоростей их роста. Интенсивность дифракции, наблюдаемая на секториальной границе, свидетельствует о том, что в секторе {001} период кристаллической решетки в направлении вектора отражения **g** [002] выше по сравнению с сектором {111}.

На топограмме отсутствует изображение границы между секторами роста {111} и {113}, хотя ее предполагаемое направление неколлинеарно данному вектору дифракции, что может быть связано с малой разницей в периоде кристаллической решетки данных секторов.

В секторе роста {001} ломаные разрывные линии соответствуют вицинально-секториальным границам (ВСГ), что говорит о существовании нескольких конкурирующих между собой дислокационных холмов: в начале роста в борьбу за поверхность грани были вовлечены два холма (ВСГ1), затем к ним добавился третий (ВСГ2), уступив лидирующее положение перед самым окончанием роста кристалла. Такая конкуренция может свидетельствовать 0 нестабильности фронте пересыщения на кристаллизации. Смена дислокационных холмов вызывает образование макроступеней и зонарной неоднородности, подтверждение этому В границы **(3Γ)**, перпендикулярные вектору дифракции, зонарные соответствуют изломам вицинально-секториальных границ, и именно на зонарных границах происходят искажения секториальной границы (СГ).

Ростовые дислокации, берущие начало в области регенерации затравочного кристалла, не наблюдаются ни в одном из представленных секторов, возможно, это связано с тем, что при данном направлении вектора дифракции они не попали в отражающее положение. При этом в секторе роста {001} видны несколько дислокационных пучков (ДП), направленных почти под 90° к поверхности растущей грани (001), по-видимому, сформировавшихся в местах включений посторонних частиц, поскольку эти центры образования дислокаций не обнаруживают на топограмме заметного дифракционного контраста.

## Кристалл KNSH

В качестве объекта для исследования был выбран кристалл KNSH, содержащий в своем объеме видимые глазом включения. В области затравки присутствовали обширные включения маточного раствора, возникшие в результате регенерации участков граней кристалла, частичное растворение которых произошло на начальном этапе в перегретом недосыщенном растворе. В процессе изготовления образца для рентгеновского исследования в кристалле образовались трещины, идущие по границе напряженного участка, что привело к его сколу.

На рентгеновской топограмме (001)-среза данного кристалла (рисунок 5.5) в секторах роста {110} видны мощные дислокационные пучки (Д), идущие от затравочной области кристалла к поверхностям растущих граней (110), (110) и (110), плотность дислокаций на отдельных участках достигает  $10^2$  см<sup>-2</sup>. При этом полосы зонарной неоднородности на топограмме не выявляются. Граница между секторами роста (110) и (110) (СГ) выражена слабо, поскольку вектор отражения **g** направлен к ней под малым углом.



Рисунок 5.5 Проекционная рентгеновская топограмма (001)-среза кристалла KNSH, **g** [020]: СГ – секториальная граница, Д – дислокации, ВР – включения раствора

Контраст на секториальной границе между (110) и (110) должен был быть максимален, поскольку вектор дифракции практически ей перпендикулярен, однако данная граница угадывается только по излому на ней нескольких ростовых дислокаций (Д1).

В центральном секторе (110) обнаруживаются вытянутые включения маточного раствора (ВР), захваченные кристаллом в процессе роста. Данный дефект является весьма распространенным у кристаллов семейства солей Туттона, выращенных методом снижения температуры раствора.

Кристалл KCSH

На рисунке 5.6 приведены рентгеновская топограмма (001)-среза кристалла КСЅН и оптическая фотография участка этого среза, выполненная под микроскопом. Кристалл был выращен из раствора с pH = 5,5 при среднем значении пересыщения  $\sigma \approx 1,5$ %. Темные зоны в секторе (001) соответствуют включениям раствора, что подтверждается сопоставлением топограммы и оптической фотографии, причем размеры областей усиленного дифракционного контраста заметно превышают размеры включений.



Рисунок 5.6 Рентгеновская топограмма и оптическая фотография (010)-среза кристалла KCSH, **g** [201]

Скопления включений раствора (средняя протяженность единичного включения составляет 15-20 мкм) являются источниками образования

дислокаций, плотность которых не превышает  $10^2$  см<sup>-2</sup>. Изогнутая форма этих дислокаций может объясняться чередованием элементарных ступеней и макроступеней на растущей поверхности кристалла. За счет этого линии дислокаций, точки выхода которых попадали то на одну, то на другую поверхность, имеют большое количество изломов, а плавность их изгиба объясняется малой высотой макроступеней [96].

О наличии макроступеней свидетельствует также и большое количество включений раствора, захваченных кристаллом в процессе роста. При этом на данной топограмме отсутствуют проявления секториальной и зонарной неоднородностей.

### Кристалл RNSH

На рисунке 5.7 представлена топограмма Z-среза кристалла RNSH, полученная с использованием отражения [201].



Рисунок 5.7 Проекционная рентгеновская топограмма (001)-среза кристалла RNSH, **g** [201]

На топограмме отчетливо различается дислокационная структура и секториальное строение кристалла. Можно выделить 4 сектора роста кристалла:  $(0\overline{1}0)$ , (110), (010) и  $(\overline{1}10)$ . Наиболее мощная, расположенная наклонно к поверхности образца, секториальная граница СГ1 разделяет сектора (110) и (010). Сравнительно слабая, нормальная к поверхности

образца, граница СГ2 расположена между секторами  $(1\bar{1}0)$  и (110). Ее прямолинейность свидетельствует о том, что соотношение скоростей роста граней  $(0\bar{1}0)$  и (110) сохранялось постоянным на протяжении всего процесса роста. Третья секториальная граница СГЗ не видна на топограмме, ее присутствие угадывается лишь по изгибу дислокационных линий Д1, зародившихся изначально в секторе (010) вблизи секториальной границы. Изменение направления этих дислокаций происходит при их переходе в сектор роста ( $\bar{1}10$ ). Следует отметить, что граница СГЗ ориентирована почти нормально к вектору дифракции, т.е. находится в положении почти максимальной чувствительности дифракционной схемы к деформациям решетки. Отсутствие ее изображения на топограмме в данном случае говорит об исключительно маленькой разнице параметров решетки между секторами (010) и ( $\bar{1}10$ ).

Наибольшее количество дислокаций присутствует в секторе (110), все они берут начало в зоне регенерации затравочного кристалла (3). Большинство из них (Д2) – прямые. Однако среди них присутствует несколько сильно изогнутых в разных направлениях дислокаций Д3. Как правило, такие характерные конфигурации возникают при взаимодействии торцов некоторых дислокаций с макроступениями большой высоты [96], что в данном случае свидетельствует об интенсивном движении последних по поверхности грани (110) на протяжении всего процесса роста кристалла. Несколько необычным следует считать тот факт, что при сравнительно высокой плотности дислокаций в кристалле в нем отсутствует видимая зонарная структура, которая обычно возникает в кристаллах, выращиваемых из растворов, в результате конкуренции дислокационных источников [97]. Это, скорее всего, говорит о слабо выраженной вицинально-секториальной структуре в кристаллах данного типа и подтверждается тем фактом, что в кристалле не проявляются ΗИ вицинально-секториальные, ΗИ межвицинальные границы.

Вместе тем, несмотря видимое отсутствие зонарной С на образце, неоднородности В можно высказать предположение 0 множественности центров роста на гранях и об их интенсивной конкуренции. Проявлением этого, скорее всего, являются области О1-О4, видимые на топограмме как размытые светлые пятна. В самом образце в этих местах наблюдаются обширные скопления мелких включений маточного раствора, которые образуются, как правило, в местах взаимодействия ростовых ступеней, принадлежащих различным холмикам [98].

Кристалл CNSH

На рисунке 5.8 показаны фотография среза (001) кристалла CNSH и его рентгеновская топограмма. Присутствие ярко выраженных наклонных к поверхности образца секториальных границ (СГ) говорит о существенном различии параметров кристаллической решетки секторов роста (010), ( $\overline{110}$ ), (100), ( $\overline{110}$ ) и ( $\overline{110}$ ) в направлении вектора дифракции, что связано с неоднородным распределением примеси в различных ростовых секторах.



Рисунок 5.8 Фотография и проекционная рентгеновская топограмма (001)-среза кристалла CNSH, **g** [201].

Резкие изломы и перегибы изображений плоскостей секториальных границ свидетельствуют о неоднократном изменении в соотношении 129

скоростей роста соседних секторов. Объяснено это может быть отравлением элементарных ступеней роста на гранях кристалла адсорбированными атомами примеси, то есть частоколом Кабреры-Вермилли, поскольку при монотонном снижении температуры раствора наблюдалась нелинейная зависимость нормальных скоростей роста граней кристалла от времени вплоть до остановки роста. При превышении пересыщенем критического значения σ\* осуществлялся прорыв элементарных ступеней через примесный частокол, при этом происходило образование макроступеней и изменение геометрии лидирующих дислокационных холмов, а также их смена.

В центральной части среза кристалла, как на топограмме, так и на оптической фотографии отчетливо видны группы трещин (Т), образовавшихся на включениях раствора (ВР) вследствие возникновения макроступеней. Трещины являлись источником для возникновения на них пучков дислокаций (Д).

### Выводы к Главе 5

исследований кристаллической Анализ результатов структуры никелевых солей Туттона выявил причину немонотонного изменения  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ термостабильности в ряду \_  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , связанную с немонотонным изменением расстояния между катионом Ni<sup>2+</sup> и двумя наиболее удаленными от него молекулами  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . кристаллизационной воды, принадлежащих октаэдру термостабильности И особенностей кристаллической Исследования структуры кобальтовых солей Туттона (Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) подтвердили эту взаимосвязь.

Анализируя результаты рентгенотопографических исследований кристаллов сульфатов переходных металлов, можно обнаружить некоторые общие особенности:

- секториальная неоднородность в данных кристаллах, за исключением Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, выражена довольно слабо, что свидетельствует о достаточно однородном распределении примесей по секторам роста кристаллов;

- плотность ростовых дислокаций не превышает  $10^2$  см<sup>-2</sup>;

- наличие включений раствора, изломы секториальных границ и изгибы дислокаций, возникающие в местах взаимодействия ростовых ступеней, принадлежащих различным холмикам, говорят 0 нестабильности пересыщения вблизи растущих граней. При этом отсутствуют проявления неоднородности, что, вероятно, свидетельствует о слабо зонарной выраженной вицинально-секториальной структуре в кристаллах солей Туттона, поскольку наличие вицинально-секториальных границ было обнаружено только у кристалла  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.

## ГЛАВА 6. ВЫБОР КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ УФ ФИЛЬТРОВ В ПРИБОРАХ СОЛНЕЧНО-СЛЕПОЙ ТЕХНОЛОГИ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ РОСТА КРИСТАЛЛОВ, ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как можно видеть из предыдущих разделов, разработка технологий производства кристаллов была подготовлена целым комплексом проведенных исследований их структуры, оптических, механических и физико-химических свойств, механизмов вхождения в них примесей, образования дефектов структуры и механизмов процесса кристаллизации. Для дальнейшего производства по совокупности критериев оптических свойств, термической устойчивости и технологичности были выбраны α-NSH, CNSH и KCSH. Кристалл α-NSH, несмотря на его кристаллы термостабильность, относительно невысокую В ряду исследованных кристаллов никелевого семейства продемонстрировал лучшие оптические характеристики. Кристалл CNSH, демонстрируя неплохие оптические свойства, обладает высокой термической устойчивостью, уступая лишь кристаллу RNSH. Кристаллы α-NSH и CNSH оказались перспективными для разработки технологий ИХ выращивания, поскольку, имея среди исследованных никелевых солей максимальные растворимости в воде, показали достаточно высокие скорости роста граней, кроме того высокая растворимость этих соединений позволяет получать крупные кристаллы. Кристалл KCSH имеет паразитный пик пропускания лишь в длинноволновой области видимого диапазона И В некоторых применениях может обеспечивать лучшую чувствительность аппаратуры.

При разработке технологий выращивания кристаллов были дополнительно проведены исследования реальной структуры кристаллов, влияния примесей и pH растворов на их структуру и свойства, кроме того подбирались режимы снижения температуры и перемешивания растворов.

Ввиду высокой вязкости растворов α-NSH, возникла необходимость в разработке особой методики их фильтрации при подготовке кристаллизаций.

6.1 Отработка методики выращивания кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

6.1.1 Влияние режимов снижения температуры на свойства кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

Из растворов одинакового состава, приготовленных с использованием отечественного реактива NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O марки «хч», при разных режимах снижения температуры были выращены серии кристаллов α-NSH с высокими и малыми значениями нормальных скоростей роста граней из растворов с температурами насыщения  $T_{\text{нас}} \approx +50 \text{ °C}$ . Рост проводился до достижения раствором комнатной температуры, режимы перемешивания были одинаковыми. Максимальная скорость снижения температуры (υ) при росте составляла 5-7 °С/сут, «ускоренных» кристаллов a «медленных» 0,5-1,5 °С/сут. Нормальная скорость роста граней R в направлении [001] при ускоренном росте составляла:  $R_{[001]} \approx 5-7$  мм/сут, в случае медленного роста –  $R_{[001]} \approx 1,0-1,5$  мм/сут. В таблице 6.1 приведены параметры роста трех кристаллов, выращенных в кристаллизационных стаканах объемом 1 л с различными скоростями снижения температуры раствора.

Таблица 6.1 Параметры роста кристаллов α-NSH, выращенных из водных растворов при разных режимах снижения температуры

N⁰	υ, °С/сут	R <sub>[001]</sub> , мм/сут	R <sub>[100]</sub> = R <sub>[010]</sub> , мм/сут	Период роста, сут	т <sub>крист</sub> , г	Размеры кристалла x×y×z, мм
1	0,6	1,3	1,1	27	185	65×51×35
2	5	5,5	6,5	4	125	52×52×22
3	5,5	7	7,7	4	190	63×60×28

Основной объем кристалла α-NSH занимают два ростовых сектора: {011} (тетрагональная дипирамида) и {001} (пинакоид). Были сняты оптические спектры пропускания кристаллических образцов, вырезанных из данных секторов роста «ускоренных» и «медленных» кристаллов. Все образцы представляли собой пластинки толщиной 5 мм, сколотые по плоскости спайности (001).

Оказалось (рисунок 6.1), что наилучшие оптические характеристики имеет сектор роста {011} «ускоренных» кристаллов, пропускание которого при  $\lambda = 200 \div 370$  нм достигало T = 85÷86 %, тогда как в видимой области было относительно невелико.



Рисунок 6.1 Спектры пропускания секторов роста {011} и {001} «ускоренных» и «медленных» кристаллов

Пропускание УФ излучения сектором {001} «ускоренных» кристаллов сопоставимо по величине с пропусканием секторов {011} и {001} «медленных» кристаллов (T  $\approx$  75 $\div$ 77 %). В видимой области спектра пропускание обоих секторов роста «медленных» кристаллов превышало пропускание кристаллов, выращенных ускоренным методом.

Одним ИЗ возможных факторов, влияющих на оптические характеристики кристаллов, является присутствие в них неконтролируемых примесей. Методом искровой масс-спектрометрии был проведен анализ примесей. содержащихся В исследуемых кристаллах. Содержание большинства примесей, таких как Be, Na, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U и всех лантаноидов оказалось ниже предела обнаружения и составило менее 10<sup>-4</sup> масс. %. В таблице 6.2 приведены данные о распределении примесей, концентрация которых превышает 10<sup>-4</sup> масс. %.

Как видно из таблицы 6.2, в исследованных кристаллах в наибольших количествах (>1×10<sup>-3</sup> масс. %) присутствуют примеси Zn, Co, Cu, I, F, Cl. В меньших количествах обнаруживаются Mg, Ca, Fe, Al, Si, B. Характер распределения примесей в кристаллах  $\alpha$ -NSH, выращенных с разными скоростями, различен. Из данных, приведенных в таблице 6.2, видно, что максимальное содержание Zn, Co, Cu, Al, Mg, B, I обнаружено в быстровыращенных кристаллах, что на основании уравнения Бартона-Прима-Слихтера [99] позволяет утверждать, что значения равновесных коэффициентов распределения данных примесей меньше единицы. В секторе роста {001} концентрация Zn, Cu, Al, B в несколько раз выше, чем в секторе {011}. Для Mg и Co наблюдается прямо противоположная картина – их концентрация в секторе роста {001} кристаллов, выращенных ускоренным методом, в 1,5-2 раза меньше.

Таблица 6.2. Распределение примесей в кристаллах α-NSH, выращенных различными методами

	Концентрация ×10 <sup>4</sup> , масс. %				
Хим. элемент	«ускореннь	ий» α-NSH	«медленный» а-NSH		
	сектор {011} сектор {001}		секторы {001} и {011}		
Li	<0,01	<0,01	0,08		
В	0,4	1	0,05		
F	20	20	30		
Mg	10	6	3		
Al	0,2	1	<0,07		
Si	6	6	3		
Cl	7	10	30		
K	<0,1	<0,1	3		
Ca	0,9	1	0,6		
Fe	1	1	1		
Со	50	20	10		
Cu	10	20	<0,1		
Zn	1000	2000	8		
Ι	90	100	3		

В «медленных» кристаллах обнаружилось одинаковое содержание сопутствующих примесей в обоих секторах роста. В этих кристаллах по сравнению со «ускоренными» выявлены более высокие концентрации Cl и F.

Анализ оптических спектров и данных о содержании примеси в образцах не позволяет выделить какой-либо корреляции между изменением пропускания и концентрацией той или иной примеси. Другой возможной причиной снижения пропускания является наличие значительного количества центров рассеяния, в качестве которых могут выступать

некоторые дефекты структуры, например, включения, сильная неоднородность или границы блоков.

Для сравнения качества «быстрых» и «медленных» кристаллов α-NSH была снята серия проекционных рентгеновских топограмм. На рисунках 6.2 и 6.3 представлены топограммы, демонстрирующие типичную структуру кристаллов, выращенных с разными скоростями роста.

На рисунке 6.2 показаны две топограммы (100)-среза кристалла α-NSH, выращенного традиционным методом. В секторе роста {011} «медленного» кристалла различимы полосы зонарной неоднородности (3H), которые, возможно, являются причиной уменьшения пропускания этого сектора в видимой области спектра по сравнению с сектором {001}. В секторе роста {001} «медленного» кристалла наблюдается большое количество ростовых дислокаций (Д), идущих от затравочной области (3) перпендикулярно грани (001). Наличие в данном секторе одной вицинально-секториальной границы (ВСГ) говорит о присутствии лишь одного ростового холма на поверхности грани (001) и в целом – о достаточной однородности данного сектора. На обеих топограммах видны изображения секториальных границ (СГ), разделяющих разные сектора роста.



Рисунок 6.2 Проекционные рентгеновские топограммы (100)-среза кристалла α-NSH, выращенного традиционным методом («медленного»)

Ha рисунке 6.3 отображена реальная структура «ускоренного» кристалла. Изображение секториальной границы между секторами роста {011} и {001} имеет более яркий контраст. На основании изменения контраста на секториальной границе можно сделать вывод, что параметры решетки в секторе роста  $\{011\}$  меньше, чем в  $\{001\}$ . В секторе  $\{011\}$  при обоих векторах отражений отсутствуют какие-либо ростовые дефекты. В секторе {001} «ускоренного» кристалла, концентрация ростовых дислокаций (Д) значительно выше по сравнению с тем же сектором «медленного» кристалла. По всей видимости, это связано с тем, что регенерация затравки проводилась при более высоком пересыщении. Как правило, высокая плотность дислокаций приводит к формированию множественных центров роста на грани. Ломаная линия на рисунке 6.3, а (ВСГ), соответствующая вицинально-секториальным границам, свидетельствует 0 присутствии конкурирующих между собой холмов роста. В этих условиях весьма вероятно образование включений раствора [98], приводящих к повышенному рассеянию излучения, что и является наиболее вероятной причиной снижения пропускания образца, вырезанного из сектора {001}.



Рисунок 6.3 Проекционные рентгеновские топограммы (100)-среза кристалла α-NSH, выращенного ускоренным методом

В итоге можно сформулировать следующие выводы: ускоренный метод роста α-NSH позволяет в существенно более короткие сроки получать кристаллы, оптические качества которых не уступают свойствам кристаллов, выращенных по традиционной технологии. При этом у «ускоренных» кристаллов обнаружено менее однородное распределение примесей между двумя основными секторами роста.

Анализ рентгеновских проекционных топограмм показал, что {011} «ускоренного» структура сектора кристалла является более совершенной, в том числе по сравнению с секторами медленно выращенного кристалла. Это в свою очередь хорошо согласуется с полученными нами значениями пропускания сектора {011} кристаллов, максимальными выращенных ускоренным методом. Следовательно, данный сектор этих α-NSH обладает кристаллов наилучшими характеристиками ДЛЯ качестве фильтра УФ излучения. Для использования в повышения структурного совершенства и оптических свойств сектора {001} необходимо оптимизировать режим регенерации затравки.

6.1.2 Разработка технологии ускоренного роста кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

Повышение скорости роста кристаллов неизбежно приводит к ряду проблем, решение которых позволит выращивать кристаллы хорошего оптического качества:

- отравляющее действие примесей приводит к образованию макроступеней и захвату включений раствора, негативно сказывающихся на оптических свойствах кристаллов;

- при больших значениях пересыщения существует высокая вероятность вторичного зародышеобразования, поэтому в процессе роста часто наблюдается спонтанная кристаллизация, что приводит к падению значений нормальных скоростей роста граней и снижению конечной массы основного кристалла.

При разработке технологии ускоренного роста решающее значение имеют химическая чистота и стабильность растворов. Для дальнейших исследований был выбран реактив NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, reagent grade (ACS ISO) производства фирмы Sharlau, Испания.

При использовании данного сырья содержание таких примесей, как Со, Cu, F и I в секторах роста {001} кристаллов α-NSH, выращенных с высокими скоростями, снизилось в несколько раз, а концентрация Zn уменьшилась на несколько порядков в сравнении с кристаллами, выращенными из отечественного реактива (таблица 6.3).

Таблица 6.3 Средняя концентрация основных примесей в секторах роста {001} «ускоренных» кристаллов α-NSH в зависимости от исходного реактива

Реактив, используемый для	Средняя концентрация в секторах роста {001} ×10 <sup>4</sup> , масс. %					
npin o roznonim p <b>ao</b> rzopa	Mg	Co	Cu	Zn	F	Ι
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, хч	10	20	20	2000	20	100
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, reagent grade	10	10	5	20	10	30

При подготовке растворов большое значение имеет процесс фильтрации, поскольку на стабильность пересыщенных растворов значительное влияние оказывает присутствие механических примесей [100, 101], которые служат центрами гетерогенного зарождения и приводят к спонтанной кристаллизации даже при низких значениях пересыщения. α-NSH Поскольку концентрированные растворы обладают высокой вязкостью, при их фильтрации часто наблюдались случаи разрыва ядерных фильтров. Эту проблему удалось решить, используя фильтры повышенной прочности с тем же диаметром пор (≈ 0,2 мкм), в состав которых входит дополнительная подложка, так называемые армированные фильтрующие элементы.

Кроме того, стабильность растворов существенно зависит от режима их предварительной температурной подготовки, а именно от температуры предварительного перегрева и времени выдержки в перегретом состоянии [100]. Опытным путем было показано, что перегрев раствора α-NSH на 15 °C выше температуры насыщения в течение нескольких часов достаточен для предотвращения вторичного зародышеобразования на начальном этапе роста кристалла.

Для обеспечения более точного подбора ростовых параметров и их стабильного поддержания на всем протяжении процесса роста была проведена модернизация кристаллизационных установок, в результате которой, в частности, они были оснащены новыми исполнительными двигателями, приводящими в движение мешалку, находящуюся в растворе. Преимущество данных двигателей заключается в том, что с помощью силового блока управления двигателем возможно точное задание как скорости перемешивания раствора, так и времени разгона и торможения мешалки. Плавность изменения скорости движения раствора позволила повысить скорость вращения мешалки в 10-литровых кристаллизаторах до 70÷80 об/мин (что соответствует средней скорости движения раствора вблизи мешалки  $\approx 25\div30$  см/с) в отсутствие вторичного зародышеобразования, что позволило выращивать кристаллы  $\alpha$ -NSH более высокого оптического качества и сократить период их роста.

Завершающим этапом этой части работы стал подбор оптимального режима снижения температуры раствора в процессе роста кристалла, обеспечивающего постоянство пересыщения и максимальные скорости роста граней в отсутствие вторичного зародышеобразования. При росте кристалла на неподвижной платформе и используемом объеме кристаллизатора (10 л) был выбран режим снижения температуры раствора, отвечающий заданным требованиям.

Выбранная временная зависимость изменения температуры раствора обеспечивает постоянные значения нормальных скоростей роста граней,

средние значения которых составляют:  $R_{[001]} \approx 3,0 \div 3,4$  мм/сут,  $R_{[100]} \approx R_{[010]} \approx 2,2 \div 2,4$  мм/сут.

Применение разработанной технологии в ростовых кристаллизаторах объемом 10 л позволяет в среднем за 30 дней выращивать «ускоренные» кристаллы α-NSH размером до 140×140×90 мм<sup>3</sup>, максимальной массой 2200 г, не содержащие в своем объеме видимых дефектов и обеспечивающие максимальный коэффициент пропускания в УФ области спектра (рисунок 6.4).



Рисунок 6.4 Внешний вид кристалла α-NSH, выращенного ускоренным методом

6.2 Отработка технологии роста кристаллов  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 

6.2.1 Подбор методики очистки исходного сырья

В выращенных методом снижения температуры кристаллах CNSH мы наблюдали включения маточного раствора, а часто – и образование трещин (рисунок 6.5), что могло быть связано с наличием примесей в кристаллах. Поэтому необходимо было исследовать значения эффективных коэффициентов распределения примесей определения основных для методики очистки растворов.



Рисунок 6.5 Внешний вид типичного внутреннего растрескивания кристалла CNSH, полученный с помощью оптической микроскопии

Так как литературе не было найдено никаких В данных о CNSH, распределении примесей в кристаллах ΜЫ провели серию экспериментов, направленных на оценку средних значений эффективных коэффициентов распределения основных примесей.

Для синтеза растворов CNSH использовались следующие реактивы: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, reagent grade (ACS ISO), Sharlau; Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99,99 %, Alfa Aesar и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, осч, Лабтех. Были синтезированы три раствора, температура насыщения которых составляла +50 °C. Рост кристаллов проводился методом снижения температуры. Анализы содержания примесей в исходной соли CNSH и в выращенных кристаллах были выполнены с помощью метода искровой масс-спектрометрии. Для исследований был выбран сектор {110}, поскольку он составляет основную часть объема кристалла CNSH. Анализ состава тридистиллированной воды, используемой для приготовления растворов, выполненный атомно-эмиссионным методом, показал, что концентрации отдельных примесей в ней ничтожно малы и не превышают

 $10^{-5}$  масс. %, что позволило нам пренебречь данными величинами. Поэтому концентрация примеси *i* в растворе (C<sub>*isol*</sub>) определялась по формуле:

$$C_{i\,sol} = \frac{c_{i\,c} \times m_{CNSH}}{m_{sol}}, \qquad (6.1)$$

где  $c_{ic}$  – концентрация примеси в исходной соли, масс. %,

 $m_{CNSH}$  — масса соли CNSH, необходимая для приготовления раствора, г,  $m_{sol}$  — масса раствора CNSH, г

Результаты исследований представлены в таблице 6.4. Концентрации примесей, не приведенных в таблице, оказались ниже предела обнаружения метода. Была проведена оценка средних значений эффективных коэффициентов распределения ( $\overline{K}_i$ ) примесей, представленных в таблице 6.5.

Поскольку для большинства примесей: Si, K, Rb, Ca, Mg, Al, Co и Cu, средние значения эффективных коэффициентов вхождения в кристалл CNSH оказались выше единицы, представляется целесообразным проведение предварительной очистки исходного раствора от данных примесей методом частичной перекристаллизации.

Для уточнения температурного режима очистки растворов CNSH был проведен синтез трех растворов, насыщенных при +50 °C.

В первой серии экспериментов при постоянной температуре (+50 °C) методом отбора растворителя были получены три контрольные пробы кристаллов CNSH из трех исходных растворов (кристаллы 1-3).

Во второй серии экспериментов для проведения перекристаллизации исходные растворы охлаждали до +45 °C, выделившаяся соль CNSH удалялась из растворов, после чего из них тем же методом при +45 °C были получены еще три пробы кристаллов (кристаллы 4-6).

В третьей серии экспериментов перекристаллизация исходных растворов осуществлялась в интервале температур +50 ÷ +40 °C, выпавшая соль CNSH извлекалась из растворов, а из оставшихся после очистки
Хим. элемент	Концентрация примеси в исходной соли CNSH ×10 <sup>4</sup> , масс. %	Концентрация примеси в растворе CNSH ×10 <sup>4</sup> , масс. %	Концент секто криста. 1	грация при ре роста {1 ллов CNSH масс. % 2	меси в 110} I×10 <sup>4</sup> , 3
Li	0,3	0,09	0,03	0,04	0,03
K	8,1	2,72	6,00	5,60	6,30
Rb	42,5	14,29	25,00	21,50	23,70
Mg	3,6	1,21	2,00	1,80	1,40
Al	2,7	0,91	2,00	2,20	1,90
Ca	8,0	2,70	5,00	6,20	5,50
Cr	0,6	0,20	0,20	0,10	0,20
Fe	1,8	0,61	0,70	0,50	0,60
Со	10,0	3,34	6,00	5,70	6,40
Cu	5,0	1,68	2,10	2,30	1,80
Si	15,5	5,21	10,0	11,50	10,30
F	33,0	11,10	10,0	8,00	7,00
Cl	4,2	1,41	1,20	1,50	1,80
Ι	5,0	1,68	1,90	2,00	1,70

Таблица 6.4 Концентрация примесей в секторах роста {110} кристаллов CNSH

Таблица 6.5 Средние значения эффективных коэффициентов распределения примеси  $\overline{K}_i$  в секторе роста {110} кристаллов CNSH

	Li	K	Rb	Mg	Al	Ca	Cr	Fe	Co	Cu	Si	F	Cl	Ι
$\overline{K}_i$	0,3	2,2	1,6	1,4	2,2	2,1	0,8	1,0	1,8	1,2	2,0	0,8	1,1	1,1

растворов при +40 °C были получены новые пробы кристаллов CNSH (кристаллы 7-9).

Результаты химических анализов показали, что после частичной перекристаллизации растворов CNSH в интервале +50 ÷ +45 °C в кристаллах заметно снизилось содержание следующих примесей: Rb, K, Al, Ca, Co и Si, а также несколько снизились концентрации Mg, Cu и I. Потери вещества после проведенной перекристаллизации составляют 11,4 %.

По сравнению с перекристаллизацией в интервале  $+50 \div +45$  °C, частичная перекристаллизация растворов, проведенная в более широком диапазоне температур ( $+50 \div +40$  °C), приводит к дальнейшему, но незначительному снижению концентрации K, Rb, Mg, Al, Ca, Co и Si в кристаллах и небольшому возрастанию содержания Li, Cr и F при практически неизменной концентрации Fe, Cl и I (таблица 6.6). Перекристаллизация в интервале  $+50 \div +40$  °C увеличивает потери вещества до 22,0 %.

Выявленный характер изменения содержания примесей в кристаллах после двух проведенных процессов очистки растворов, а также массовое соотношение соли CNSH, пошедшей на отбраковку в результате их выполнения, позволили сделать вывод, что для выращивания кристаллов CNSH (при использовании указанных химических реактивов) достаточно проведения однократной частичной перекристаллизации раствора в интервале температур  $+50 \div +45$  °C.

	Концентрация примесей в секторе роста {110} кристаллов CNSH × 10 <sup>4</sup> , масс. %								
Хим.	без очистки раствора			после перекристаллизации			после перекристаллизации		
ЭЛ.		1	1	в интервале +50 ÷ +45 °С			в интервале +50 ÷ +40 °С		
	<b>№</b> 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	<u>№</u> 6	№ 7	№ 8	№ 9
Li	0,03	0,05	0,06	0,08	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5
K	6,7	7,5	7,0	5,0	4,8	5,2	4,2	4,4	4,0
Rb	26,0	30,0	32,0	22,0	20,0	18,0	17,0	15,0	18,0
Mg	2,6	2,4	2,6	1,8	1,9	2,0	1,8	1,6	1,5
Al	2,4	2,2	2,0	1,6	1,5	1,4	1,2	1,4	1,2
Ca	5,2	5,4	5,4	3,5	3,3	3,7	3,0	2,7	2,8
Cr	0,4	0,6	0,5	0,6	0,7	0,6	1,0	0,8	1,2
Fe	0,9	1,0	1,2	1,3	1,0	1,1	1,0	0,8	1,3
Со	6,8	7,0	7,5	5,5	5,2	5,6	4,3	4,1	4,0
Cu	2,6	3,0	2,5	2,4	2,2	2,0	2,0	2,1	2,0
Si	10,0	10,0	11,0	7,5	7,0	7,8	6,5	6,2	6,1
F	10,0	10,0	8,5	11,0	10,5	10,8	13,3	12,5	13,0
Cl	1,2	1,0	1,4	1,2	1,1	1,0	1,0	1,1	1,2
Ι	2,0	4,0	4,2	3,6	3,0	3,8	3,5	3,3	3,4

Таблица 6.6 Концентрация примесей в секторах роста {110} кристаллов CNSH №№ 1-9

6.2.2 Подбор температурных режимов роста кристаллов

 $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 

Поскольку, несмотря на проведение предварительной очистки растворов, при росте методом снижения температуры в кристаллах CNSH продолжало наблюдаться образование внутренних трещин, нами была выполнена серия экспериментов, в которых рост проводился в 5-литровых кристаллизаторах при постоянной температуре. Пересыщение раствора поддерживалось с помощью отбора конденсата растворителя. Остальные параметры ростовой системы, описанные в п. 3.4, такие как начальное значение пересыщения, скорость перемешивания раствора, остались без изменений.

Было обнаружено, что рост кристаллов CNSH при постоянной температуре позволяет повысить пересыщение раствора до значения  $\sigma \approx 1,5$  % при отсутствии «паразитного» спонтанного зародышеобразования и без возникновения трещин в растущих кристаллах.

При этом нормальные скорости роста вдоль кристаллографических направлений [100], [010] и [001] достигали значений 2,4, 2,8, 1,1 мм/сут соответственно.

Для подтверждения того, что изотермический метод роста является предпочтительным, было проведено исследование реальной структуры кристаллов CNSH, выращенных при постоянной температуре из растворов с pH = 3,5.

На рисунке 6.6 показан образец, представляющий собой срез (001) кристалла CNSH, выращенного при постоянной температуре, и его проекционная рентгеновская топограмма.



Рисунок 6.6 (001)-срез кристалла CNSH, выращенного при постоянной температуре: а – образец, б – проекционная рентгеновская топограмма

а

б

Реальная структура данного кристалла имеет ряд отличий ОТ рассмотренной ранее структуры кристалла, выращенного методом снижения (рисунок 5.7). В кристалле, полученном методом отбора температуры конденсата, отсутствуют трещины; секториальные границы менее контрастны, за исключением границ между секторами роста {010} и {010}, следовательно, такой кристалл более однороден параметрам ПО кристаллической решетки. Форма секториальных границ свидетельствует о изменениях соотношений незначительных скоростей роста соседних секторов. На данной топограмме видны отдельные дислокации, берущие свое начало от затравочной области. Возникновения новых дислокаций в процессе роста кристалла не наблюдается.

Однако практически в каждом выращенном в этой серии экспериментов кристалле продолжали наблюдаться небольшие включения маточного раствора, преобладающие вдоль направления [201], что не могло не сказываться на оптических свойствах кристаллов CNSH.

6.2.3 Влияние значения pH раствора на образование видимых дефектов и оптические свойства кристаллов Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Значение pH раствора оказывает значительное влияние на формы существования неорганических примесей, что сказывается на значениях нормальных скоростей роста граней кристаллов и их спектральных характеристиках [102].

С целью поиска оптимальных условий роста были выращены кристаллы CNSH двумя описанными выше методами из растворов со значениями водородных показателей от 5,5 до 1,5. Температура насыщения раствора составляла  $T_{\text{нас}} = +48 \text{ °C}.$ 

Исходным являлся свежесинтезированный отфильтрованный раствор, из которого с помощью добавления серной кислоты были получены растворы со значениями pH, равными 5,5, 4,5, 3,5, 2,5 и 1,5.

После уточнения температур насыщения каждый из пяти растворов делился на два раствора равного объема (280 мл), которые в перегретом состоянии заливались В одинаковые ростовые кристаллизаторы С неподвижными ростовыми платформами помещенными В них С приклеенными затравочными кристаллами CNSH.

В результате из каждого раствора с определенным значением pH проводился рост кристаллов CNSH двумя методами: методом снижения температуры и методом отбора конденсата при постоянной температуре. При этом во всех десяти ростовых кристаллизаторах условия роста кристаллов были максимально уравнены: значение первоначального пересыщения растворов, графики изменения пересыщения во времени, геометрия ростовых кристаллизаторов и скорости перемешивания растворов были одинаковыми. Рост кристаллов проводился в течение 8÷13 дней.

На рисунке 6.7 представлен внешний вид кристаллов CNSH, полученных в результате данного эксперимента.



Рисунок 6.7 Внешний вид кристаллов CNSH, выращенных из растворов с различными значениями рН

Изменение рН кристаллизационного раствора собой влечет за изменение соотношений скоростей роста отдельных граней, образующих габитус кристалла. Это, В свою очередь, приводит К изменению размеров некоторых граней вплоть относительных до полного ИХ исчезновения. Так, грани пинакоидов {100} и {010} присутствуют только в

габитусе кристаллов, выращенных из растворов с pH = 5,5, при росте из более кислых растворов они вырождаются в ребра. Напротив, площадь граней ромбической призмы {110} и {011} при снижении pH кристаллизационных растворов монотонно возрастает.

В таблице 6.7 представлены средние значения нормальных скоростей роста некоторых граней кристаллов CNSH и присутствие в кристаллах видимых дефектов в зависимости от величины pH растворов

Таблица 6.7 Характеристики кристаллов CNSH в зависимости от условий роста

Номер	pН	Метод	Наличие вилимых	Средние значения нормальных скоростей роста R. мм/сут			
кристалла		выращивания	дефектов	R[100]	R <sub>[010]</sub>	R <sub>[001]</sub>	
1	1,5	снижение Т	небольшие	1,7	1,8	0,6	
6		отбор конденсата	включения раствора	1,8	1,6	0,6	
2	2,5	снижение Т	нет	1,7	1,8	0,6	
7		отбор конденсата		1,8	1,7	0,6	
3	3,5	снижение Т	небольшие включения раствора	1,6	1,8	0,6	
8		отбор конденсата		1,5	1,3	0,5	
4	15	снижение Т	включения	1,3	1,7	0,6	
9 4,5	4,5	отбор конденсата	раствора	1,5	1,7	0,6	
5		снижение Т	трещины, включения раствора	1,2	1,5	0,5	
10	5,5	отбор конденсата		1,1	1,7	0,7	

Результаты, представленные в таблице 6.7, свидетельствуют о том, что повышение pH раствора от значения 2,5 приводит к незначительному снижению нормальных скоростей роста R<sub>[100]</sub> кристаллов CNSH, выращенных обоими методами, но не оказывает заметного влияния на значения нормальных скоростей роста вдоль направлений [010] и [001].

Кроме того, сдвиг pH от значения 2,5 в сторону более и менее кислых растворов влечет за собой возникновение в растущих кристаллах видимых структурных дефектов. Максимальное их количество наблюдалось в кристаллах, выращенных из исходных растворов с pH = 5,5.

Выявленное влияние значения pH раствора на формирование включений в растущих кристаллах хорошо согласуется с результатами исследований спектральных характеристик кристаллов CNSH (рисунок 6.8). Было обнаружено, что пропускание CNSH в УФ области существенно зависит от значения pH кристаллизационных растворов: максимальное пропускание (до 90%) характерно для кристаллов, выращенных из растворов с pH = 2,5, минимальное ( $\approx 70$  %) – для кристаллов, полученных из растворов с pH = 5,5.

Из вышесказанного следует, что рост кристаллов CNSH целесообразно проводить из растворов с pH = 2,5.





6.2.4 Подбор режимов роста кристаллов Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на основании полученных данных

Анализ вышеизложенных результатов позволил нам сделать некоторые выводы, которые легли в основу разработанной технологии роста кристалла CNSH:

Должна проводиться предварительная очистка маточных растворов методом частичной перекристаллизации, что позволит снизить концентрации примесей со значением эффективного коэффициента распределения  $\overline{K}_i > 1$ : K, Rb, Ca, Mg, Al, Co, Cu и Si.

Рост кристаллов CNSH необходимо проводить из растворов с pH = 2,5 при постоянной температуре методом отбора растворителя, в этом случае при пересыщениях  $\sigma \leq 3,0$ % образование объемных дефектов в растущих кристаллах маловероятно.

Анализ проекционных рентгеновских топограмм кристаллов CNSH, выращенных обоими методами, подтвердил неоднородное распределение примеси в различных секторах роста кристаллов CNSH, выращенных методом снижения температуры (рисунок 5.7). При этом кристаллы CNSH, полученные методом отбора растворителя, более однородны по параметрам кристаллической решетки (рисунок 6.6).

Разработка технологии роста кристаллов CNSH проводилась С использованием 5-литровых кристаллизаторов, оснащенных новыми исполнительными двигателями, позволяющими плавно изменять скорость перемешивания раствора. Повышение скорости перемешивания раствора, облегчая процесс диффузии вещества из объема среды к граням кристалла, роста. приводит К увеличению скоростей ИХ Однако интенсивное перемешивание возрастание образования вызывает вероятности кристаллических зародышей в пересыщенных растворах [83]. Для растворов CNSH и кристаллизаторов используемой геометрии были определены максимальные значения скорости вращения мешалки, равные 70-75 об/мин,

позволяющие проводить процесс роста при пересыщениях σ ≤ 3,0 % в отсутствие спонтанного зародышеобразования.

Ключевым моментом разработки технологии роста кристалла CNSH режима отбора являлось определение оптимального конденсата, процесс роста бездефектных кристаллов с позволяющего проводить скоростями при постоянном максимально возможными значении пересыщения. При росте кристалла на неподвижной платформе в 5-литровом кристаллизаторе, начальном значении пересыщения  $\sigma \approx 1.5$  % и скорости перемешивания раствора *ω* ≈ 70-75 об/мин был определен режим отбора конденсата, обеспечивающий выполнение поставленных условий.

Применение разработанной технологии в ростовых кристаллизаторах объемом 5 л позволяет в среднем за 50 дней выращивать по ускоренной методике кристаллы CNSH размером до  $120 \times 140 \times 55$  мм<sup>3</sup>, средней массой до 400 г, не содержащие в своем объеме видимых дефектов (рисунок 6.9). При этом средние значения нормальных скоростей роста граней  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  составляют 2,4, 2,8, 1,1 мм/сут.



Рисунок 6.9 Внешний вид выращенного кристалла CNSH

6.3 Отработка технологии роста кристаллов K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Для синтеза растворов КСЅН использовались следующие реактивы: гептагидрат сульфата кобальта (II) – reagent grade, Sharlau (Испания) и сульфата калия – reagent grade (ACS ISO), Sharlau (Испания). Минимальное содержание заявленной соли в обоих реактивах – 99 %.

При разработке методики роста КСЅН в растущих кристаллах часто наблюдалось образование включений раствора. С учетом полученных для СNЅН результатов, демонстрирующих влияние предварительной очистки растворов методом частичной перекристаллизации и pH раствора на образование в растущих кристаллах видимых объемных дефектов, подобные исследования были проведены и для КСЅН.

6.3.1 Методика очистки исходного сырья

При разработке методики очистки исходных растворов KCSH за основу были взяты результаты, полученные для CNSH. Необходимо было выяснить, в каком интервале температур следует проводить частичную перекристаллизацию растворов для заметного снижения концентрации примесей в выращенных кристаллах.

Был проведен синтез трех исходных растворов, насыщенных при +50 °C, из которых при постоянной температуре (+50 °C) методом отбора растворителя были получены три контрольные пробы кристаллов КСЅН (кристаллы 1-3). Во второй серии экспериментов исходные растворы охлаждали до +45 °C, и после удаления выделившейся соли тем же методом были получены еще три пробы кристаллов (кристаллы 4-6).

Для исследования характера изменения содержания примесей был выбран сектор роста {010} кристаллов КСЅН, поскольку в данном секторе чаще всего наблюдались объемные дефекты. Результаты химических анализов, приведенные в таблице 6.8, показали, что после очистки растворов КСЅН методом частичной перекристаллизации в интервале +50 ÷ +45 °C в кристаллах заметно снизилось содержание следующих примесей: Rb, Ca, Ni,

Mn, Zn и Si, а также несколько снизились концентрации Mg, Cu и Al. Потери вещества после проведенной перекристаллизации составляли 9,8 %.

Характер изменения содержания примесей в кристаллах после выполнения процесса очистки растворов позволяет заключить, что для роста кристаллов КСЅН достаточно проведения однократной частичной перекристаллизации раствора в интервале температур +50 ÷ +45 °C.

Таблица 6.8 Концентрация примесей в секторах роста {010} кристаллов КСЅН №№ 1-6

	Концентрация примесей в секторе роста {010}								
		крі	исталлов KCS	$H \times 10^4$ , масс	. %				
Хим. эл.	без	OUNCTEN DOCT	pona	после перекристаллизации в					
	003		вора	интеј	рвале +50 ÷ +4	45 °C			
	<b>№</b> 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	<u>№</u> 6			
Rb	5,0	5,2	4,8	3,3	3,5	3,6			
Mg	2,4	2,6	2,4	2,2	2,0	2,0			
Al	0,5	0,5	0,7	0,6	0,5	0,7			
Ca	10,0	8,8	9,2	7,0	6,5	6,8			
Cr	0,6	0,8	0,5	1,2	1,4	1,0			
Fe	0,6	0,8	0,8	0,8	0,5	0,8			
Ni	10,0	10,8	12,0	6,8	8,0	6,5			
Cu	1,1	1,1	1,2	0,8	1,0	0,8			
Mn	0,6	0,8	0,6	0,4	0,6	0,4			
Zn	6,0	4,8	5,2	4,5	4,0	4,3			
Si	10,0	10,0	11,0	7,8	7,6	7,4			
F	1,0	1.2	1,4	1,0	1,5	1,2			
Cl	4,0	4,2	3,8	3,8	3,5	3,6			
Ι	0,6	0,5	0,6	0,8	0,6	0,8			

6.3.2 Влияние pH раствора на образование дефектов и оптические свойства кристаллов K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Изменение pH растворов, достигаемое добавлением кислоты, может приводить к изменению кристаллизующейся равновесной твердой фазы (таблицы A.1-A.4). Поскольку диаграмма состояния системы  $CoSO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  в настоящий момент остается неизученной, необходимо было уточнить, какие именно фазы кристаллизуются в интервале температур +50 ÷ +25 °C из растворов с разными значениями pH.

Для рентгеноструктурного анализа отбирались наиболее совершенные мелкие монокристаллы, выращенные при трех различных значениях pH раствора: pH = 3,1 (I), pH = 4,2 (II), pH = 5,7 (III). Образцы подвергались первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого были выбраны три монокристалла I, II и III, для которых профили дифракционных пиков и сходимость интенсивностей, эквивалентных по симметрии дифракционных отражений, оказались наилучшими.

Поиск элементарной ячейки в исследованных монокристаллах I, II и III завершился выбором моноклинной ячейки, которая позволила проиндицировать 95,78 % измеренных рефлексов для монокристалла I, 93,65 % для монокристалла II и 96,19 % для монокристалла III. Данные эксперимента и результаты рентгеноструктурных исследований приведены в таблице 6.9.

На основании полученных результатов можно с уверенностью утверждать, что из растворов с различными значениями рН кристаллизуется моноклинная фаза K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Таблица 6.9 Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур монокристаллов  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , выращенных из растворов с pH = 3,1 (I), pH = 4,2 (II) и pH = 5,7 (III).

	Ι	II	III			
Пр.гр., Z	$P2_{l}/a, 2$					
<i>a</i> , Å	6,1491(1)	6,1482(1)	6,1522(1)			
<i>b</i> , Å	12,1961(1)	12,1979(1)	12,2081(1)			
<i>c</i> , Å	9,0481(1)	9,04943(1)	9,05529(1)			
β°	104,836(1)	104,831(1)	104,903(1)			
V, Å <sup>3</sup>	655,95(1)	656,05(1)	657,25(1)			
D, г/см <sup>3</sup>	2,21	2,21	2,21			
Излучение; λ, Å		Mo <sub>Kα</sub> ; 0,71069				
Диаметр образца, мм	0,20(1)	0,22(1)	0,20(1)			
Дифрактометр	Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction, оборудованный двумерным CCD-детектором					
Тип сканирования	Ω					
Учёт поглощения;	Сфера;	Сфера;	Сфера;			
T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	0,7052 / 0,7170	0,7046 / 0,7163	0,7061 / 0,7178			
$\theta_{\max}, \circ$	66,51	66,52	66,51			
Число отражений: измеренных /	104060 / 7968 /	104520 / 7974 /	104520 / 7984 /			
независимых $(N1) / c I > 3\sigma(I)$	6193	5865	5952			
Метод уточнения		МНК по F				
Число уточняемых параметров	116					
Учет экстинции	Тип 2					
R1/wR2 по N1	2,68 / 3,02	2,88 / 2,83	2,90 / 2,97			
<i>R</i> 1/w <i>R</i> 2 по <i>N</i> 2	1,98 / 2,94	1,97 / 2,73	2,04 / 2,88			
S	1,25	1,09	1,17			
$\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$	-0,29 / 0,32	-0,30 / 0,42	-0,25 / 0,35			
Программы	CrysAlis, Jana 2006					

Для исследования влияния значений водородного показателя растворов на образование видимых дефектов в кристаллах КСЅН был проведен ряд ростовых экспериментов, в ходе которых была выращена серия монокристаллов из растворов со значениями водородного показателя 1,5 ÷ 5,5.

Для этого был синтезирован исходный раствор КСЅН с pH = 5,5, из которого путем добавления определенных количеств серной кислоты были получены все растворы, используемые в данной серии экспериментов. Кристаллы выращивали методом снижения температуры; геометрия ростовых кристаллизаторов, скорости перемешивания растворов, начальное значение пересыщения и режимы снижения температуры были одинаковы.

Влияние значений водородного показателя растворов на возникновение видимых дефектов в выращенных кристаллах отражено в таблице 6.10 и на рисунке 6.10.

Таблица 6.10 Характер включений в кристаллах КСЅН в зависимости от рН раствора

pН	Присутствие в кристаллах видимых дефектов
1,5	небольшие включения раствора в секторе роста {010}
2,5	дефекты практически отсутствуют
3,5	небольшие включения раствора в секторе роста {010}
4,5	небольшие включения раствора в секторах роста {100} и {010}
5,5	протяженные включения раствора в секторах роста {100}, {010} и {201}



Рисунок 6.10 Характерные включения в кристаллах K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, выращенных из растворов с различными значениями pH: a) pH = 2,5, б) pH = 5,5, в) pH = 1,5, 3,5, 4,5

Результаты, приведенные в таблице 6.10, показывают, что, как и для CNSH, сдвиг pH от значения 2,5 в сторону и более, и менее кислых растворов вызывает образование в растущих кристаллах видимых глазом включений раствора. Причем количество и размер образующихся дефектов, а также число ростовых секторов, в которых происходит их формирование, возрастают с ростом значения pH раствора.

Для того, чтобы подтвердить влияние pH растворов на оптические свойства выращенных кристаллов, были исследованы их спектральные характеристики в интервале 200 ÷ 900 нм (рисунок 6.11).



Рисунок 6.11 Спектральные характеристики кристаллов К<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, выращенных из растворов с различными значениями pH

Как и ожидалось, полученные результаты демонстрируют зависимость прозрачности, а следовательно, и структурного совершенства кристаллов от значения pH раствора. Наилучшее пропускание (свыше 80 % в УФ области) имеют кристаллы, выращенные из растворов с pH = 2,5: при повышении pH до 5,5, а также при его снижении (pH < 2,5) пропускание в обоих спектральных интервалах падает.

Различная степень структурного совершенства образцов, выращенных при различных значениях pH, может быть объяснена влиянием pH на формы существования в растворе неорганических примесей в составе различных комплексов, подробно описанным в [102] для растворов KDP. При повышенных значениях водородного показателя раствора примесь блокирует изломы ростовых ступеней, что в дальнейшем приводит к образованию центров рассеяния – включений [103].

Учитывая полученные результаты, мы сочли целесообразным проводить рост кристаллов KCSH из растворов со значением pH = 2,5.

6.3.3 Подбор температурных режимов роста К<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и реальная структура выращенных кристаллов

Разработка технологии роста кристаллов K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O проводилась методом снижения температуры с использованием 5-литровых кристаллизаторов, оборудованных системой плавного изменения скорости перемешивания раствора.

Был выбран температурный диапазон роста, лежащий в интервале от +45 до +25 °C. Попытки расширить температурную область кристаллизации оказались неудачными, поскольку высокая оптическая плотность насыщенных при T > 45 °C растворов не позволяет вести наблюдения за растущим кристаллом.

Была установлена необходимость предварительного перегрева отфильтрованного раствора на 15-20 °С выше температуры насыщения в течение нескольких суток перед началом роста кристаллов. Эта операция повышает стабильность растворов, делая возможным некоторое повышение значений пересыщения без появления «паразитных» кристаллов.

Затравочные кристаллы крепились на неподвижные платформы. Реверсивное перемешивание растворов осуществлялось мешалками, вращающимися со скоростями  $\approx 65 \div 70$  об./мин, что позволяло выращивать кристаллы при начальных значениях пересыщения  $\sigma \leq 3,0$  % без спонтанного гетерогенного зародышеобразования.

Были определены оптимальные значения начального пересыщения раствора для роста кристаллов КСЅН, равные  $\sigma \approx 2,5 \div 3,0$  %. В этом случае при скоростях движения раствора у поверхностей растущих граней  $\approx 15 \div 20$  см/с видимые глазом дефекты образовывались в кристаллах редко, а средние значения нормальных скоростей роста граней  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  составляли 0,8, 1,0, 0,5 мм/сут. При дальнейшем повышении пересыщения вторичное зародышеобразование наблюдалось практически в каждом ростовом эксперименте.

При использовании ростовых кристаллизаторов объемом 5 литров средние размеры выращенных кристаллов КСЅН составляли 95×115×40 мм в направлении главных кристаллографических осей, максимальная масса кристаллов достигала 530 г. Средняя продолжительность роста равнялась 70 дням.

Внешний вид выращенного кристалла КСЅН представлен на рисунке 6.12.



Рисунок 6.12 Внешний вид кристалла КСЅН

На рисунке 6.13 показана рентгеновская топограмма кристалла КСЅН, выращенного с использованием разработанной технологии. В верхней левой части топограммы видны отдельные включения раствора, являющиеся источниками образования дислокационных пучков. Данные включения раствора образовывались вблизи предполагаемой границы секторов {201} и {110}, где их захват весьма вероятен. Кроме того, несколько небольших включений раствора обнаруживаются в области регенерации затравочного кристалла. Ростовые дислокации, обычно возникающие в этой области, на данной топограмме не обнаруживаются, возможно, вследствие малого угла между направлениями векторов Бюргерса дислокаций и вектора отражения **g** [201]. Дифракционный контраст на секториальных границах не проявляется, что свидетельствует о равномерном распределении примеси между секторами роста кристалла. Также не наблюдаются признаки зонарной неоднородности кристалла.

Исследование дефектной структуры кристалла КСЅН, выращенного в данном температурном режиме, выявило его достаточно высокое структурное совершенство.



Рисунок 6.13 Рентгеновская топограмма кристалла КСЅН

6.4 Практическое применение результатов исследований

6.4.1 Разработка солнечно-слепых объективов

Необходимым условием обеспечения высокой чувствительности аппаратуры является обеспечение максимально возможного соотношения сигнал/шум. В первую очередь речь идет о подавлении паразитных пиков пропускания оптических фильтров в видимом и ИК диапазонах.

Ранее было известно устройство, предназначенное для обнаружения ультрафиолетового излучения в диапазоне от 200 до 350 нм [104]. Его недостатками являются низкая степень фильтрации излучения, узкий угол визуального обзора, недостаточное подавление солнечной радиации.

На основе использования кристаллов сульфатов переходных металлов были разработаны и запатентованы два солнечно-слепых объектива, которые по сравнению с вышеприведенным аналогом обеспечивают более широкий угол визуального обзора при условии практически полного подавления солнечной радиации. Каждый из двух разработанных солнечно-слепых объективов представляет собой довольно сложную оптическую систему, обеспечивающую соотношение сигнал/шум на уровне 10<sup>15</sup>!

Первый разработанный объектив использует в качестве оптического фильтра один из кристаллов – NSH или CNSH (рисунок 6.14). Внутри объектива корпуса последовательно установлены: входная линза, фокусирующая световой пучок; входной оптический блок, имеющий набор фокусирующих линз и стекол-фильтров; кристаллический фильтр (NSH или CNSH) c полосой пропускания в диапазоне ОТ 220 до 320 нм, обеспечивающий пропускание ультрафиолетовых лучей и подавление внеполосового излучения; выходной оптический блок и фотоприемник. Поглощающее покрытие внутренней поверхности корпуса обеспечивает адсорбцию рассеянного фильтрами паразитного излучения.



Рисунок 6.14 Солнечно-слепой объектив. 1 – корпус, 2 – входная линза, 3 – покрытие входной линзы, 4 – входной оптический блок, 5 – фокусирующие линзы, 6 – стекла-фильтры, 7 – кристаллический фильтр, 8 – выходной оптический блок, 9 – фотоприёмник, 10 – поглощающее покрытие, 11 – УФ-излучение, 12 – излучающий объект

Позже был создан солнечно-слепой объектив на основе двух кристаллических фильтров, в котором существенно улучшено подавление фонового излучения в видимом диапазоне спектра (рисунок 6.15).



Рисунок 6.15 Принципиальная оптическая схема объектива. 1 – входная линза в передней части корпуса объектива; 2 – оптический блок, содержащий набор стекол-фильтров, снабженных интерференционными покрытиями; 3, 4 – кристаллические фильтры; 5 – выходной оптический блок, содержащий стекла-фильтры; 6-8 – фокусирующие линзы

Принципиальное отличие от первого объектива заключается в том, что между входным и выходным блоками вместо одного кристаллического фильтра установлены два, имеющие одинаковую область пропускания в УФ и различные полосы пропускания в видимом диапазоне: от 0,45 мкм до 0,60 мкм и от 0,60 мкм до 1,0 мкм, что позволяет обеспечить полную фильтрацию излучения в диапазоне спектра от 0,32 мкм до 1,00 мкм Соответственно, первым фильтром может служить монокристалл  $\alpha$ -NSH или CNSH, а вторым – монокристалл КСSH (рисунок 6.16).



Рисунок 6.16 Спектры пропускания отдельных кристаллических фильтров (a) и результирующий спектр пропускания (б)

Проведенные испытания подтвердили промышленную перспективность данной модели: в результате использования второго кристаллического фильтрующего элемента эффективность фильтрации излучения повысилась на порядок, что позволило создать монофотонный УФ детектор «Корона» с уникальными эксплуатационными характеристиками, не имеющими аналогов в мире.

6.4.2 Подготовка производства кристаллов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта

При подготовке производства кристаллов сульфатов по результатам проведенных исследований была разработана технологическая документация, в том числе:

- технологические инструкции по выращиванию кристаллов α-NSH, KNSH, CNSH, KCSH;

- технические условия на монокристаллы α-NSH, CNSH, KCSH.

Разработанная документация используется в мелкосерийном производстве кристаллов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта.

В соответствии с требованиями разработанных технологических процессов была проведена модернизация 51 кристаллизационной установки, имевшейся в ИК РАН. Модернизации подверглись тепловые узлы, узлы передачи вращения от мотора к оси мешалки, лопасти мешалок. Была проведена замена электромоторов советского производства на современные.

Для обеспечения необходимой производительности участка выращивания кристаллов была разработана конструкторская документация и изготовлены 50 новых кристаллизационных установок (рисунок 6.17, а).

Кроме этого было разработано техническое задание, на основе которого была создана новая система управления ростовыми установками (СУКРУС) (рисунок 6.17, б). Использовавшиеся ранее термоконтроллеры (Ремиконт Р-130, Овен ТРМ 151-05) не обеспечивали необходимые функциональные возможности (в частности, по управлению процессом перемешивания раствора), а также отличались низкой надежностью и недостаточной точностью регулирования температуры.

Некоторые технические характеристики СУКРУС приведены в таблице 6.11.



Рисунок 6.17 Оборудование, разработанное для производства кристаллов сульфатов: а – установка для выращивания кристаллов сульфатов из водных растворов; б – СУКРУС – система управления кристаллизационной установкой

Таблица 6.11 Некоторые технические характеристики кристаллизационной установки и ее системы управления

Параметр	Значение
Диапазон измеряемых температур раствора, °С	0+100
Разрешающая способность, °С	0,01
Максимальная коммутируемая мощность ТЭНов, кВт	5
Потребляемая мощность (без ТЭНов), Вт	3,5
Время сохранения функционирования логики при аварии сети, ч	2
Интерфейс связи с персональным компьютером	RS-485
Диапазон регулирования скоростей вращения мотора	67 133
платформы-кристаллодержателя, об/мин	0,7100

В память СУКРУС может быть занесено до 10 технологических программ, каждая длиной до 40 точек.

Созданный прибор выгодно отличается от промышленных программируемых контроллеров, таких как Овен ТРМ 151-05, Ремиконт Р-130 по следующим характеристикам:

удобный интерфейс и простота использования;

- высокая надежность;

- устойчивость к внешним возмущениям;

- высокая точность измерений и регулирования;

 непосредственное управление нагревательными элементами, что исключает необходимость применения внешних коммутационных элементов;

- возможность управления контроллером привода платформыкристаллодержателя;

 возможность протоколирования данных о процессе роста кристалла: в случае разрушения или порчи растущего кристалла при помощи данных, извлеченных из протокола, можно легко определить причины, которые привели к такому результату;

- полноценный и удобный интерфейс благодаря встроенной клавиатуре и информативному индикатору;

- эффективное оповещение об ошибках работы системы и большое количество отслеживаемых ошибок.

## Выводы к Главе 6

1. Исследовано распределение примесей по секторам роста {011} и {001} кристаллов α-NSH, выращенных традиционным и скоростным способом. При этом не обнаружено зависимости пропускания в УФ диапазоне от содержания каких-либо примесей. Изменение пропускания УФ излучения объясняется различием в степени структурного совершенства секторов роста

различных кристаллов, при этом наибольшей прозрачностью обладает сектор роста {011} кристаллов, выращенных скоростным методом.

2. Определены оптимальные условия выращивания кристаллов  $\alpha$ -NSH, обеспечивающие рост с высокими скоростями кристаллов с максимальным коэффициентом пропускания в солнечно-слепой области спектра: выбран исходный реактив для синтеза кристаллизационных растворов, разработаны параметры фильтрации растворов, подобраны режимы предварительного перегрева и снижения температуры в процессе роста кристаллов, обеспечивающие средние значения нормальных скоростей роста граней  $R_{[001]} \approx 3,4$  мм/сут,  $R_{[100]} \approx R_{[010]} \approx 2,4$  мм/сут.

3. Показано, что кристаллы CNSH, выращенные при изотермических условиях, обладают более высоким структурным совершенством по сравнению с кристаллами, выращенными методом снижения температуры. Определены режимы перемешивания растворов и отбора конденсата, которые позволяют выращивать кристаллы CNSH высокого оптического качества со средними значениями нормальных скоростей роста граней  $R_x \approx 2.4$ ,  $R_y \approx 2.8$ ,  $R_z \approx 1.1$  мм/сут. На основании оценки средних значений эффективных коэффициентов распределения основных примесей в секторе {110} подобран режим частичной очистки раствора методом перекристаллизации. Исследовано влияние рН раствора на образование дефектов в кристаллах CNSH и скорость роста различных его граней. Обнаружено, что при величине pH = 2,5 не наблюдается образования включений раствора, а скорость роста грани (100) максимальна.

4. Определены оптимальные режимы роста кристаллов КСЅН: диапазон снижения температуры, режимы предварительного перегрева растворов, их перемешивания и снижения температуры, величина пересыщения. Исследовано влияние pH раствора на спектры пропускания выращенных кристаллов КСЅН. Найденное оптимальное значение составило pH = 2,5. Высокое структурное совершенство кристаллов КСЅН, выращенных с

использованием разработанной технологии, подтверждено с помощью рентгенотопографических исследований.

5. Результаты выполненных исследований внедрены в производство. Разработаны технологическая документация по выращиванию кристаллов α-NSH, KNSH, CNSH, KCSH и конструкторская документация на кристаллизационные установки. В кооперации с ЗАО НТЦ «Реагент» разработана новая система управления ростовыми установками.

6. На основе созданных кристаллов сульфатов переходных металлов разработаны и запатентованы две модели солнечно-слепого объектива, обеспечивающие соотношение сигнал/шум на уровне 10<sup>18</sup>.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. На основании проведенных исследований комплексом физикохимических методов:

- впервые для температурного интервала  $+20 \div +50$  °C определены зависимости плотности насыщенных водных растворов Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb,Cs); K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и растворимости Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O от температуры;

- определены условия выращивания кристаллов  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (составы и режимы предкристаллизационной подготовки растворов, температурный диапазон роста, значения начального пересыщения, средние скорости движения раствора), и впервые получены монокристаллы этих соединений оптического качества с размерами свыше  $25 \times 30 \times 20$  мм<sup>3</sup>;

- усовершенствованы описанные в литературе методики выращивания кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и получены кристаллы размерами свыше 60×70×45 мм<sup>3</sup> с коэффициентом пропускания до 0,89 см<sup>-1</sup> в солнечно-слепой области спектра.

2. На основании проведенных рентгенотопографических исследований установлены общие особенности реальной структуры кристаллов Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me − K, Rb, Cs), K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O: отсутствие блоков и двойников, низкая (~ 10<sup>2</sup> см<sup>-2</sup>) плотность дислокаций, характерная для совершенных кристаллов, выращенных из раствора, слабые секториальная, вицинально-секториальная и, как следствие, зонарная неоднородности.

3. Впервые изучена термическая устойчивость монокристаллов  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O_1$  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O_7$  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ И поликристаллических образцов  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ ,  $Rb_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  и Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Установлена относительная термическая устойчивость кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Показано, что наибольшей термической устойчивостью обладают кристаллы

Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. В ряду никелевых солей Туттона выявлено немонотонное изменение температуры начала дегидратации с ростом радиуса щелочного катиона.

4. На основании результатов уточнения кристаллических структур кристаллов  $Rb_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ ,  $Cs_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2\cdot 6H_2O$  и литературных данных найдена зависимость температуры начала дегидратации никелевых и кобальтовых солей Туттона от их структурных характеристик, а именно от степени искажения октаэдрического комплекса переходного металла, приводящего к изменению расстояния между катионом Ni (или Co) и атомами кислорода двух наиболее удаленных молекул воды.

5. Изучены оптические спектры пропускания кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs), K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в интервале 200÷3000 нм, причем для кристаллов Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O впервые. Установлено, что все исследованные кристаллы имеют высокое пропускание в солнечно-слепой области спектра и могут использоваться в качестве материалов для оптических фильтров УФ диапазона.

6. Выявлено влияние примесей в концентрациях ~  $10^{-4}$  масс. % и pH раствора в интервале значений 2,0÷5,5 на структурное совершенство и оптическое пропускание в УФ диапазоне кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

7. Впервые определена микротвердость плоскостей (010) и (001) кристалла (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, плоскостей (100), (010) и (001) кристалла  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и плоскости (001) кристалла  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O. У кристаллов  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ И  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ выявлена анизотропия микротвердости первого и второго рода, определены ИХ плоскости спайности. Впервые определены коэффициенты линейного теплового расширения направлениям [100], [010] [001] по И кристалла  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

8. Разработаны технологии выращивания кристаллов:

-  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O со скоростью R<sub>[001]</sub> = 3,4 мм/сут, размерами до 140×140×90 мм<sup>3</sup>, с коэффициентом пропускания 0,89 см<sup>-1</sup> при  $\lambda$  = 245 нм;

- Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O со скоростью  $R_{[010]} = 2,8$  мм/сут, размерами до  $120 \times 140 \times 55$  мм<sup>3</sup>, с коэффициентом пропускания 0,85 см<sup>-1</sup> при  $\lambda = 253$  нм;

-  $K_2Co(SO_4)_2$ ·6H<sub>2</sub>O со скоростью  $R_{[010]} = 1,0$  мм/сут, размерами до 95×115×40 мм<sup>3</sup>, с коэффициентом пропускания 0,85 см<sup>-1</sup> при  $\lambda = 275$  нм;

9. На основе оптических фильтров из кристаллов сульфатов переходных металлов разработаны и запатентованы две модели солнечнослепого объектива на основе кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Показана высокая эффективность применения кристалла K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в составе солнечно-слепого объектива.

10. Разработанные кристаллы для оптических фильтров УФ диапазона и солнечно-слепые объективы на их основе внедрены в производство УФ детектора «Корона» в ЗАО НТЦ «Реагент».

- Reilly D.M., Moriarty D.T., Maynard J.A. Unique properties of solar blind ultraviolet communication systems for unattended ground sensor networks. // Proceedings of SPIE. 2004. V. 5611. P. 244-254.
- 2 Sandvik P., Mi K., Shahedipour F., Mc Clintock R., Yasan A., Kung P. Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N for solar-blind UV detectors. // J. of Cryst. Growth. 2001. V. 231. P. 366–370.
- 3 Biyikli N., Kimukin I., Aytur O., Ozbay E. Solar-blind AlGaN-based p-i-n photodiodes with low dark current and high detectivity. // IEEE Photonics technology letters. 2004. V. 16. № 7.
- 4 Caputo D., Cesare G., Irrera F., Palma F. Solar-blind UV photo detectors for large area applications. // IEEE Transactions on electron devices. 1996.
  V. 43. No 9. P. 1351-1356.
- 5 Yan F., Xin X., Aslam S., Zhao Y., Franz D., Zhao J., Weiner M. 4H-SiC UV photo detectors with large area and very high specific detectivity. // IEEE J. of quantum electronics. 2004. V. 40, No 9, P. 1315-1320.
- 6 Алтухов А.А., Митягин А.Ю., Клочкова А.М., Орлова Г.А. Алмазные многоэлементные фотоприемные устройства УФ диапазона. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2008. № 3. С. 3-6.
- 7 Алтухов А.А., Гаврилов В.В., Еремин В.В., Киреев В.А.
   Фотоприемники ультрафиолетового диапазона на природном алмазе.
   // Прикладная физика. 2004. № 2. С. 76-82.
- 8 Ерёмин В.В. Оптический метод контроля полноты сгорания природного газа в топке котла. // Безопасность труда в промышленности. 2006. №. 7. С. 36-38.
- 9 Youping H., Genbo S., Xianchun Y., Zhengdong L. Growth of α-nickel sulfate hexahydrate for ultraviolet filters. // J. Crys. Growth. 1996. V. 169.

P. 193-195.

- 10 Youping H., Jianrong C., Genbo S., Zhuang X., Guohui L. Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization. // J. of Cryst. Growth. 2001. V. 233. P. 809-812.
- 11 Genbo S., Zhuang X., Youping H., Zhengdong L. Ammonium nickel sulfate hexahydrate crystal: a new ultraviolet light filter. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 2652-2655.
- 12 Genbo S., Xinxin Z., Youping H. Ammonium nickel sulfate hexahydrate crystal: a new ultraviolet light filter. China Patent No 1407143. 2002.
- 13 Genbo S., Youping H., Zhengdong L. Growth method for column type alpha-nickel sulfate hexahydrate crystal. China Patent No 99108240. 2000.
- 14 Singh N, Partlow W., Strauch S., Stewart A. et al. Crystals for ultraviolet light filters. United States Patent No 5788765. 1998.
- 15 Livneh S., Selin S., Zwieback I., Ruderman W. Ammonium nickel sulfate crystals. United States Patent No 6452189. 2002.
- 16 Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 267 с.
- 17 Бокша О.Н., Грум-Гржимайло С.В. Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах. М.: Наука, 1972. 99 с.
- Mookherji A., Chhonkar N.S. Optical absorption of Ni<sup>++</sup> ions in crystals. // Indian J. Phys. 1968. V. 42. P. 260-265.
- 19 Chretien A., Rohmer R. Sur les hydrates du sulfate de nickel. // Comptes Rendus Academie Sciences. 1934. V. 198. P. 92-94.
- 20 Gmelins Handbuch der anorganischen chemic. Nikel. V. 57. Teil B. L. 2.Verlag Chemic GMBH. Weinheim / Bergstr. 1966. P. 685-687.
- 21 Mellor J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. V. London New York Toronto. Longmans. Green and Co.

1936. V. XV. P. 453-455.

- Rohmer. R. Sur le systeme: eau –acide sulfurique– sulfate de nickel. //
   Comptes Rendus Academie Sciences. 1935. V. 201. P. 672-674.
- 23 Babajewa A.V., Daniluschkina E.I. Zur Loslichkeit des Nickelsulfats in Mischungen von Schwefelsaure und Wasser. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1936. V. 226. P. 338-340.
- 24 Addlestone J.A. The system nickel sulfate sulfuric acid water at 25 °C and 0 °C. // J. Phys. Chem. 1938. V. 42. P. 437-440.
- 25 Beevers C., Lipson H. The crystal structure of nickel sulphate hexahydrate, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. // J. Kristallogr. 1932. V. 83. P. 123-135.
- 26 O'Connor B., Dale D. A neutron diffraction analysis of the crystal structure of tetragonal nickel sulfate hexadeuterate. // J. Acta Crystallogr. 1966. V. 21. P. 705-709.
- 27 Stadnicka K., Glazer A., Koralewski M. Structure, absolute configuration and optical activity of α-nickel sulfate hexahydrate. // J. Acta Crystallogr. B. 1987. V. 43. P. 319-325.
- 28 Исхакова Л.Д., Дубровинский Л.С., Чарушникова И.А. Кристаллическое строение, расчет параметров потенциала межатомного взаимодействия (ППМВ) и термохимических свойств NiSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (n=7,6). // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 3. С. 650-655.
- 29 Hester J., Maslen E., Glazer A., Stadnicka K. Jahn-Teller distortion of the electron density in α-nickel sulfate hexahydrate. // J. Acta Crystallogr. B. 1993. V. 49. P. 641-645.
- 30 Angel R., Finger L. Polymorphism of nickel sulfate hexahydrate. // J. Acta Crystallogr. C. 1988. V. 44. P. 1869-1873.
- 31 Сидельников А.А., Чупахин А.П., Ляхов Н.З., Болдырев В.В. Особенности образования фазы NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O при дегидратации NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. // ДАН СССР. 1981. Т. 258, С. 158-161.

- 32 Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 526 с.
- 33 Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. М.: Институт социальноэкономических и производственно-экологических проблем инвестирования, 2000. 294 с.
- 34 Grinter R., Harding M., Mason S. Optical rotator power of Co-ordination compounds. Part XIV. Crystal spectrum and circular dichroism of α-Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 667-671.
- 35 Moxon J., Renshaw A., Tebbutt I. The simultaneous measurement of optical activity and circular dichroism in birefringent linearly dichroic crystal sections: II. Description of apparatus and results for quartz, nickel sulfate hexahydrate and benzyl. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. V. 24. P. 1187-1192.
- 36 Довгий Я.О., Маньковская И.Г. Инверсия знака вращательной способности и топология гирационной поверхности α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 9. С. 1608-1609.
- 37 Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Часть3. М.: Мир, 1969. 592 с.
- 38 Велюз Л., Легран М., Грожан М. Оптический круговой дихроизм. М.: Мир, 1967. 318 с.
- 39 Rabbering G., Wanrooy J., Schuijff A. The dehydration of ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. // J. Termochimica Acta. 1975. V. 12. P. 57-63.
- 40 Friesen M., Burt H., Mitchell A. The dehydration of nickel sulfate. //J. Termochimica Acta. 1980. V. 41. P. 167-174.
- 41 Nandi P., Deshpande D., Kher V. Thermogravimetric analysis of hexaand heptahydrate crystals and packed powder of nickel sulfate. // J. Termochimica Acta. 1979. V. 32. P. 143-149.
- 42 Thomas J., Renshaw G. The role of dislocations in the dehydration of

nickel sulfate hexahydrate. Part I. Theoretical considerations and stoicheiometry. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2749-2753.

- 43 Thomas J., Renshaw G. The role of dislocations in the dehydration of nickel sulfate hexahydrate. Part II. Topographical studies by use of optical microscopy. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2753-2755.
- 44 Thomas J., Renshaw G. The role of dislocations in the dehydration of nickel sulfate hexahydrate. Part III. Kinetic studies. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2756-2759.
- 45 Koga N., Tanaka H. Kinetic and morphological studies of the thermal dehydration of α-nickel (II) sulfate hexahydrate. // J. Phys. Chem. 1994.
  V. 98. P. 10521-10528.
- 46 Макурин Ю.Н.,. Степановских Е. И, Брусницына Л.А. Кинетика сложных реакций: Учебное пособие. Екатеринбуг: УГТУ–УПИ, 2008.
  51 с.
- 47 Genbo S., Youping H., Zhengdong L., Rihong J. Directional growth of cylindrical α- NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O crystal. // J. Crys. Growth. 2000. V. 213. P. 99-102.
- 48 Соболева Л.В., Руднева Е.Б., Смольский И.Л. Выращивание αсульфата никеля гексагидрата, α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 4. С. 756-760.
- 49 Tutton A.E. Connection between the atomic weight of contained metals and the magnitude of the angles of crystals of isomorphous series. A study of the potassium, rubidium, and cæsium salts of the monoclinic series of double sulphates R<sub>2</sub>M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O. // J. Chem. Soc., Trans. 1893. V. 63. P. 337-423.
- 50 Tutton A.E. The bearing of the results of the investigations of the simple and double sulphates containing potassium, rubidium, and cæsium on the nature of the structural unit. // J. Chem. Soc., Trans. 1896. V. 69. P. 507-525.
- 51 Tutton A.E. Comparison of the results of the investigations of the simple and double sulphates containing potassium, rubidium, and cæsium, and general deductions therefrom concerning the influence of atomic weight on crystal characters. // J. Chem. Soc., Trans. 1896. V. 69. P. 495-507.
- 52 Benrath A. Über die Polythermen der ternären Systeme die neben Wasser je ein Sulfat der Alkaen und der Vitriolbildner enthalten. VI. // Z. anorgan. allegem. Chem. 1932. B 208. № 2. P 169-176.
- 53 Caven R.M., Johnston W. Equilibrium in the systems nickel sulphate potassium sulphate water, zinc sulphate potassium sulphate water, and manganese sulphate potassium sulphate water at 25 °. // J. Chem. Soc. 1926. P. 2628-2632.
- 54 Соболева Л. В., Кирпичникова Л.Ф. Выращивание монокристаллов R<sub>2</sub>Me(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на основании данных фазовых диаграмм R<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> MeSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O (R = K, (NH<sub>4</sub>); Me = Ni, Co). // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 350-353.
- 55 Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М.-Л.: Академии наук СССР, 1947. 862 с.
- 56 Wollmann G., Voigt W. Solid–liquid phase equilibria in the systems K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–MSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O (M= Co, Ni, Cu) from ambient to enhanced temperatures. // J. Fluid Phase Equilibria. 2010. V. 291. P. 154-158.
- 57 Hill A. E., Taylor W. J. Ternary systems. XXIII. Solid solution among the picromerite double salt at 25 °. The zinc, copper and nickel ammonium sulfates. // J.Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 1099-1104.
- 58 Соболева Л.В. Фазовые диаграммы растворимости Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> NiSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O и выращивание монокристаллов Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O на основании данных (Me = Na, Rb, Cs, n=4,6). // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1141-1144.
- 59 Wetzel H., Gumpers A., Koppel J. Die Bildungs und Löslichkeitsverhältnisse analoger Doppelsalze. // Z. Fur Phys. Chem.

1905. V. 52. P. 385.

- 60 Benrath A., Ritter G. Das reziproke Salzpaar  $CoSO_4+(KCl)_2 = CoCl_2+K_2SO_4$ , II. // J. Prakt. Chem. 1939. V. 154. P. 40-56.
- 61 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Kobalt. Verlag Chemie GMBH Weinheim / Bergstr. 1966. V. 58. P. 782-786.
- 62 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemic. Nikel. Teil B. Lieferung 2.Verlag Chemic GMBH Weinheim. Bergstr. 1966. V. 57. P. 1037-1097.
- 63 Петрашко А., Перекалина З.Б., Соболева Л.В., Кирпичникова Л.Ф. Структура и физические свойства кристаллов К<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 525-527.
- 64 Tahirov T.H., Lu T. A precise structure redetermination of nickel ammonium sulfate hexahydrate, Ni·2NH<sub>4</sub>·2SO<sub>4</sub>. // Acta Cryst. C. 1994. V. 50. P. 668-669.
- Euler H., Barbier B., Klumpp S., Kirfel A. Crystal structure of Tutton's salts, Rb<sub>2</sub>[Me<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Me<sup>II</sup>=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn. // Z. Kristallogr. 2000. V. 215. P. 473-476.
- 66 Kirfel A., Klapper H., Schafer W. The crystal structure of Tutton's salt type K<sub>2</sub>[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. A combined X-ray and neutron study. // Z. Kristallogr. 1998. V. 213. P. 456-460.
- 67 Kockelmann W., Schafer W., Kirfel A., Klapper H., Euler H. Hydrogen positions in KCo-, CsCo-, CsNi-, and CsCu - Tutton salt compounds determined by neutron powder diffraction. // Materials Science Forum. 2001. V. 378-381. P. 274-279.
- 68 Bosi F., Belardi G., Ballirano P. Structural features in Tutton's salts  $K_2[M^{2+}(H_2O)_6](SO_4)_2$ , with  $M^{2+} = Mg$ , Fe, Co, Ni, Cu, and Zn. // American Mineralogist. 2009. V. 94, P. 74-82.
- 69 Cotton F.A., Daniels L.M., Murillo C.A., Quesada J.F. Hexaaqua dipositive ions of the first transition series: new and accurate structures; expected and unexpected trends. // J. Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 4861-

4867.

- 70 Montgomery H. The crystal structure of Tutton's salts. II. Magnesium ammonium sulfate hexahydrate and nickel ammonium sulfate hexahydrate. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 1478-1479.
- 71 Hodgson P.G., Whitnall J., Kennard C.H.L., Moore F.H. Potassium hexaaquanickel (II) sulphate, H12 K2 Ni O14 S2 (neutron). // Crystal Structure Communications. 1975. V. 4. P. 713-716.
- Maslen E.N.; Ridout S.C.; Watson K.J.; Moore F.H. The structures of Tuttons's salts. I. Diammonium hexaaqua nickel(II) sulfate. // Acta Cryst. C. 1988. V. 44. P. 412-415.
- Fuler H., Barbier B., Meents A., Kirfel A. Crystal structure of Tutton's salts, Cs<sub>2</sub>[Me<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Me<sup>II</sup>=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn. // Z. Kristallogr. 2003. V. 218. P. 409-413.
- 74 Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Cryst. A. 1976.
  V. 32. № 6. P. 751-767.
- 75 Nightigale E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. No 5. P. 1381-1387.
- 76 Xinxin Z., Genbo S., Youping H., Guozong Z. Growth and characterisation of potassium cobalt nickel sulfate hexahydrate for UV light filters. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. No. 10. P. 1031-1035.
- Xinxin Z., Genbo S., Youping H., Zhengdong L., Guohui L., Jingbo M. The study of ANSH crystallization from solution with concentration measurement by magnetic weigh method. // J. of Cryst. Growth. 2002. V. 244. P. 359-363.
- 78 Соболева Л.В. Определение оптимальных условий роста кристаллов сложных соединений по фазовым диаграммам растворимости тройных систем. Выращивание и свойства монокристаллов. //

Неорганические материалы. 1995. Т.31. № 5. С. 614-644.

- 79 Соболева Л.В. Составы пересыщенных растворов для выращивания в ускоренном режиме монокристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [Me = Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>], K(H<sub>x</sub>D<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 555-561.
- Xia W., Xinxin Z., Genbo S., Youping H. A new ultraviolet filter: Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (RNSH) single crystal. // J. Optical Materials. 2008.
  V. 31. P. 233-236.
- 81 Chaudhuri N.R., Pathak G.K. Derivatographic studies on dehydration of salt hydrates and their deuterium oxide analogues. // Thermochimica Acta. 1975. V. 12. P. 71-79.
- 82 Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983. 200 с.
- 83 Л. Н Матусевич. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968, 304 с.
- 84 Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: СамВен, 1996.270 с.
- 85 Пилоян Г.С. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1984. 252 с.
- 86 Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 156 с.
- 87 Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая школа, 1989, 192 с.
- 88 Пущаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО Геоинформмарк, 2000, 288 с.
- 89 Tanner B.K. X-ray diffraction topography. Pergamon Press, 1976. 174 p.
- 90 Вайнфорднер Д. Спектроскопические методы определения следов элементов. М.: Мир, 1978. 494 с.
- 91 Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир,

1989. 608 c.

- 92 Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
- 93 Wu R., Oliazaden M., Alfantazi A. Electrical conductivity and density of NiSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions in the range of modern nickel electrorefining and electrowinning electrolytes. // J. Applied Electrochemistry. 2003. V. 33. P. 1043-1047.
- 94 Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. Часть І.
   М.: Мир, 1988. 558 с.
- 95 Регель В.Р., Сизова Н.Л., Жданова В.В., Набатов В.В., Беликова Г. С., Писаревский Ю.В., Турская Т.Н. Влияние освещения на ход процесса релаксации напряжений в монокристаллах бифталата аммония. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 6. С. 1097-1099.
- 96 Smolsky I.L., Rudneva E.B. Effect of the surface morphology on the grown in dislocation orientation in KDP crystals. // Phys. St. Sol. (a). 1994. V. 141. P. 99-107.
- 97 Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Смольский И.Л., Смирнова И.Ю., Зайцева Н.П. Влияние морфологии растущей поверхности на совершенство кристаллов КDP. Физика кристаллизации. К столетию Г.Г. Леммлейна: Сб. статей. М.: Изд-во физико-математической литературы, 2002. С. 14-38.
- 98 Zaitseva N., Carman L. Rapid growth of KDP-type crystals. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2001. V. 43. P. 1-118.
- 99 Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М.: Мир, 1984. 472 с.
- Zaitseva N.P., Rashkovich L.N., Bogatyreva S.V. Stability of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and K(H,D)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solutions at fast crystal growth rates. // J. of Cryst. Growth. 1995. V. 148. P. 276-282.
- 101 Zaitseva N.P., Yoteo J.J. De, Dehaven M.R. Rapid growth of large-scale

(40-50 cm) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystals. // J. of Cryst.Growth. 1997. V. 180. P. 255-262.

- 102 Ефремова Е.П., Кузнецов В.А. и др. Влияние рН на рост и свойства кристаллов КDP. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 5. С. 171-181.
- 103 Rashkovich L.N. KDP-family single crystals. Adam Hilger. Bristol. N.Y., 1991. 202 p.
- 104 Заявка на патент США No 20050034655, 17 февраля 2005, МПК СЗОВ
   1/00, НКИ США 117/200

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Составы равновесных фаз системы  $NiSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  [23]

Таблица А.1 Составы равновесных фаз системы  $NiSO_4-H_2SO_4-H_2O$  при  $T=0\ ^\circ C$ 

Состав раствора, масс. %		Рариоресная трерцая фаза	
$H_2SO_4$	NiSO <sub>4</sub>	тавновесная твердая фаза	
0	21,87		
7,75	16,30		
11,69	13,40	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	
14,32	11,96		
16,75	10,50		
20,10	9,47	$NiSO_4 \cdot 7H_2O + \alpha - NiSO_4 \cdot 6H_2O$	
21,32	8,99		
25,33	5,92	a-NiSO.:6H2O	
38,20	2,78		
50,92	5,21		

Таблица А.2 Составы равновесных фаз системы  $NiSO_4-H_2SO_4-H_2O$  при  $T=+20\ ^\circ C$ 

Состав раствора, масс. %		Равновесная тверлая фаза	
$H_2SO_4$	NiSO <sub>4</sub>	т авповестия твердия физи	
0	27,53		
4,28	24,13		
5,92	22,64	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	
8,80	21,14		
9,50	20,75		
10,20	20,60	$NiSO_4 \cdot 7H_2O + \alpha - NiSO_4 \cdot 6H_2O$	
11,85	18,60	α-NiSO₄·6H₂O	
13,32	17,63		

16,50	15,53
19,86	13,72
30,46	8,56
31,10	8,22
40,67	6,71
52,45	9,56
68,01	0,77
	1

Таблица А.3 Составы равновесных фаз системы  $NiSO_4-H_2SO_4-H_2O$  при  $T=+40\ ^\circ C$ 

Состав раствора, масс. %			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	Гавновесная твердая фаза	
0	32,06		
4,03	28,89		
15,56	21,47	_	
17,35	20,22	$\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
24,76	16,85		
29,14	16,48		
29,94	16,47		
33,75	17,75	$\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O + NiSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
40,91	13,24		
41,63	12,33	Niso 2H O	
51,35	6,00		
58,16	2,44		
35,57	18,53	$\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O + NiSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
35,60	18,27	(метастабильная фаза)	
39,39	15,01		
42,00	13,75	NiSO₄·5H <sub>2</sub> O (метастабильная фаза)	
44,07	12,84		

56,50	4,29	
59,51	0,55	NiSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O (метастабильная фаза)

Таблица А.4 Составы равновесных фаз системы NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при

 $T = +80 \ ^{\circ}C$ 

Состав раствора, масс. %		Равновесная тверлая фаза	
$H_2SO_4$	NiSO <sub>4</sub>	тавновесная твердая фаза	
0	40,51		
7,12	35,47	ß NiSO.:6H.O	
13,64	34,39	ρ-1113O4 011 <sub>2</sub> O	
15,53	33,63		
17,75	34,65		
18,89	31,13		
21,10	25,82		
24,10	21,20		
26,25	18,04		
36,75	10,50	$\beta$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O + NiSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
41,47	8,17		
45,96	6,33		
52,54	2,40		
55,62	1,44		
66,05	0,22		



Рисунок А.1 Изотерма растворимости  $NiSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  при 0 °C [24]



Рисунок А.2 Изотерма растворимости  $NiSO_4-H_2SO_4-H_2O$  при +25 °C [24]

Электронное строение октаэдрических комплексов Ni<sup>2+</sup>





Рисунок Б.1 Схема заполнения dорбиталей в основном состоянии для октаэдрического комплекса с конфигурацией d<sup>8</sup> [37]

Рисунок Б.2 Диаграмма энергетических уровней Ni<sup>2+</sup> при расщеплении dорбиталей в кристаллическом поле октаэдрической конфигурации. Δ<sub>0</sub> – разница в энергии уровней e<sub>g</sub> и t<sub>2g</sub> в электростатическом кристаллическом поле октаэдрической конфигурации [37]



Рисунок Б.З Часть диаграммы энергетических уровней для иона с d<sup>8</sup>-конфигурацией в октаэдрическом поле [37]

T, ℃	с (NiSO <sub>4</sub> ), масс. %	с (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), масс. %	x, %	m	Состав твердой фазы
0	0,14	6,80	97,9	127,8	K+ Ks·Nis·6
Ū	21,62	1,09	4,25	29,2	Ni7+ Ks·Nis·6
25	29,52	1,18	3,50	19,6	Ni7+ Ks·Nis·6
30	32,4	1,30	3,45	17,0	Ni7+Ni6a+Ks·Nis·6
40	0,51	13,15	95,9	61,25	K+ Ks·Nis·6
40	33,35	2,08	5,82	15,81	Ni6α+Ks·Nis·6
55	1,2	14,76	91,6	50,4	K+ Ks·Nis·6
55	35,0	2,30	5,51	14,75	Ni6β+Ks·Nis·6
88	41,19	2,99	6,07	10,96	Ni6β+Ks·Nis·6
100	5,19	20,21	77,7	27,7	K+ Ks·Nis·6
100	42,3	3,60	7,07	10,12	Ni6β+Ks·Nis·6

Таблица В.1 Система  $NiSO_4 - K_2SO_4 - H_2O$  [52]

где  $x_i = v_{K2SO4} / (v_{NiSO4} + v_{K2SO4}) \times 100$  %;  $m_i = v_{H2O} / (v_{NiSO4} + v_{K2SO4})$ .

Для обозначения твердых фаз приняты следующие сокращения: К –  $K_2SO_4$ , Ni7 – NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ni6 $\alpha$  –  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni6 $\beta$  –  $\beta$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ks·Nis·6 –  $K_2Ni(SO_4)_2$ ·6H<sub>2</sub>O.

Таблица В.2	Система І	$K_2 SO_4 - N1S_4$	$SO_4 - H_2O$	) при T =	$= +25  {}^{\circ}\text{C}$	[53]

Равновесные тверлые фазы	Состав раствора, г/100 г раствора		
тавновесные твердые фазы	H <sub>2</sub> O	NiSO <sub>4</sub>	$K_2SO_4$
$K_2SO_4$	89,41	0	10.59
$K_2SO_4 + K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	88,51	0,33	11.16
	93,72	1,35	4.93
	91,95	3,90	4.15
KaNi(SO4)a:6HaO	85,74	10,15	4.11
	79,59	15,66	4.75
	75,05	19,33	5.62
	70,09	23,09	6.82

8.26	27,90	63,84	$K_2Ni(SO_4)_2$ ·6H <sub>2</sub> O+ NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
6.30	27,92	65,78	
3.82	27,87	68,31	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
0	27,94	72,06	

Таблица В.3 Система  $NiSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$  [52]

T, ℃	с (NiSO <sub>4</sub> ), масс. %	с ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), масс. %	x, %	m	Состав твердой фазы
0	0	41,20	100	10,47	N+ Ns·Nis·6
	24,45	1,22	6,27	29,05	Ni7+ Ns·Nis·6
+25	0,1	43,7	99,98	9,25	N+ Ns·Nis·6
	29,5	1,20	4,55	19,56	Ni7+ Ns·Nis·6
+29	32,02	1,29	4,50	17,1	Ni7+Ni6a+Ns·Nis·6
+46	0,29	45,32	99,41	8,79	N+Ns·Nis·6
	32,95	1,94	6,45	15,87	Ni6a+ Ns·Nis·6
+54	35,35	2,02	6,3	14,3	Ni6β+Ns·Nis·6
180	0,51	48,68	99,1	7,59	N+Ns·Nis·6
+80	41,84	3,02	8,38	11,81	Ni6β+Ns·Nis·6
+100	1,10	49,9	98,1	7,05	N+Ns·Nis·6
+100	46,91	3,31	8,19	9,60	Ni6β+Ns·Nis·6

где  $x_i = v_{(NH4)2SO4} / (v_{NiSO4} + v_{(NH4)2SO4}) \times 100$  %;  $m_i = v_{H2O} / (v_{NiSO4} + v_{(NH4)2SO4})$ 

Для обозначения твердых фаз приняты следующие сокращения:

 $N - (NH_4)_2SO_4$ , Ni7 - NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ni6 $\alpha$  -  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni6 $\beta$  -

 $\beta$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ns·Nis·6 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Таблица В.4 Система (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> –NiSO<sub>4</sub> –H<sub>2</sub>O при +25 °C [57]

Состав насыщенного раствора,		
масс. %		Равновесные твердые фазы
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	
43,42	0	$(NH_4)_2SO_4$
43,36	0,023	$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
35,20	0,048	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O_1$
29,44	0,079	

23,91	0,125	
17,87	0,209	
12,57	0,352	
3,27	3,82	
1,94	12,32	
1,49	18,23	
1,23	22,75	
1,01	26,20	
0,95	27,25	
0,83	28,92	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O + NiSO_4\cdot 7H_2O$
0	28,97	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O

Таблица В.5 Система  $NiSO_4 - Rb_2SO_4 - H_2O$  [52]

T, ℃	с (NiSO <sub>4</sub> ), масс. %	с (Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), масс. %	x, %	m	Состав твердой фазы
0	22,59	1,84	4,5	27,42	Ni7+ Rbs·Nis·6
	1,89	3,25	50,0	216,5	Rbs·Nis·6
25	0,08	33,7	99,6	32,75	Rb+ Rbs·Nis·6
	3,96	6,81	50,0	97,2	Rbs·Nis·6
	30,9	2,17	3,9	17,89	Ni7+ Rbs·Nis·6
29	34,6	2,32	3,75	15,55	Ni7+Ni6a+Rbs·Nis·6
54	35,75	3,94	6,0	13,9	Ni6α+Rbs·Nis·6
60	8,45	14,6	50,0	39,1	
69	9,73	16,8	50,0	32,45	Rbs·Nis·6
88	12,96	22,35	50,0	21,45	
	0,91	46,99	96,75	15,6	Rb+ Rbs·Nis·6
100	14,88	25,57	50,0	17,28	Rbs·Nis·6
	42,8	7,98	9,75	8,92	Ni6β+Rbs·Nis·6

где  $x_i = v_{Rb2SO4} / (v_{NiSO4} + v_{Rb2SO4}) \times 100 \%; m_i = v_{H2O} / (v_{NiSO4} + v_{Rb2SO4})$ 

Для обозначения твердых фаз приняты следующие сокращения: Rb – Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ni7 – NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ni6 $\alpha$  –  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni6 $\beta$  –  $\beta$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Rbs·Nis·6 – Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Таблица В.6 Составы точек нонвариантного равновесия системы CoSO<sub>4</sub> –

T, ℃	Точка	c (CoSO <sub>4</sub> ),	c (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ),	x, %	m	Состав твердой фазы
		масс. %	масс. %			
+39.0	<b>b</b> <sup>+</sup>	32,1	3,9	90,2	15,5	Cos·6+ Cos·7+ Ks·Cos·6
+68.0	a <sup>+</sup>	37,5	4,6	90,2	12,0	Cos·1+ Cos·6+ Ks·Cos·6
+97.5	$\mathbf{k}^+$	23,2	18,6	58,4	12,6	Ks + +Ks·Cos·6
+98.0	j <sup>+</sup>	26,2	16,5	64,1	12,1	$\cos 1 + \text{Ks} \cdot \cos 4 + \text{Ks} \cdot \cos 6$
+40.7	1+	33,59	0,0	100,0	17,0	Cos·6+ Cos·7
+71.0	m <sup>+</sup>	38,41	0,0	100,0	13,8	Cos·1+ Cos·7

 $K_2SO_4 - H_2O$  [60, 61]

Таблица В.7 Составы точек моновариантного равновесия системы CoSO<sub>4</sub> –

$$K_2SO_4 - H_2O$$
 [60, 61]

T, ℃	Точка	с (CoSO <sub>4</sub> ), масс. %	с (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), масс. %	x, %	m	Состав твердой фазы
0	6	1,32	7,90	17,25	103,2	$Ks + +Ks \cdot Cos \cdot 6$
	7	21,0	1,66	93,4	29,6	
+38.0	-	4,66	13,20	28,5	43,1	Cos·7+ Ks·Cos·6
	_	30,9	3,95	89,7	16,35	
+50.0	_	6,80	14,36	34,6	34,6	$Ks + +Ks \cdot Cos \cdot 6$
	_	33,0	3,88	90,5	14,95	$\cos \cdot 6 + \operatorname{Ks} \cdot \cos \cdot 6$
+75.0	-	13,47	17,75	46,0	20,2	$Ks + +Ks \cdot Cos \cdot 6$
	_	34,5	7,32	84,2	12,20	Cos:1+Ks:Cos:6
+90.0	_	29,4	12,80	72,1	12,20	
+96.0	_	22,4	18,55	57,5	13,10	$Ks + +Ks \cdot Cos \cdot 6$
+99.5	18	22,6	18,50	57,7	13,00	$Ks + +Ks \cdot Cos \cdot 4$
	19	25,6	17,50	62,2	11,90	Cos·1+ Ks·Cos·4
0	1	0,0	6,86	0,0	131,3	Ks
0	2	20,18	0,0	100,0	34,0	Cos·7
+100	13	0,0	19,44	0,0	40,1	Ks
+100	14	28,02	0,0	100,0	22,1	Cos·1

Таблица В.8 Составы точек бивариантного равновесия системы CoSO<sub>4</sub> –

 $K_2SO_4 - H_2O$  [60, 61]

Т, °С	c (CoSO <sub>4</sub> ),	c (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ),	w 0/		Состав твердой	
	масс. %	масс. %	Χ, ΫΟ	111	фазы	
0	2,51	5,40	34,2	108,8		
	3,67	4,12	50,0	108,0	KerCose6	
	7,94	2,90	75,5	73,1	K5 C05 0	
	17,94	2,32	89,7	34,4		
	1,99	12,95	15,14	53,8	Ks	
+38.0	8,82	9,46	50,0	40,6	KerCost	
+30.0	21,1	5,79	80,3	24,1	K3 C08 0	
	31,8	2,72	93,0	16,5	Cos·7	
	3,57	14,40	21,8	43,2	<b>K</b> e	
	6,85	14,45	34,4	34,7	K5	
+50	6,78	14,20	34,8	35,1		
+30	10,32	12,01	49,1	31,8	Ks·Cos·6	
	15,95	8,89	66,9	27,1		
	31,1	1,66	96,0	15,6		
	3,22	16,90	17,6	37,6	Ve	
	12,54	17,26	44,9	21,7	KS	
+75	13,95	16,54	48,6	19,90		
	29,9	8,55	79,7	14,12	Ks·Cos·6	
	35,7	3,24	91,7	13,40	Cos·1	
+96	24,4	16,57	62,3	12,98	Ks·Cos·6	
+100	3,24	18,55	16,44	31,5		
	10,79	19,40	38,4	21,5	Ks	
	21,7	18,73	56,6	12,00		
	24,9	17,75	61,2	12,12	Ks·Cos·4	
	26,2	16,47	64,0	12,10	Cost	
	27,7	17,85	81,0	16,40	Cos.1	
В табли	цах В.6-В.	8 приняты	следующие	сокращени	я: Ks – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	

В таолицах B.6-B.8 приняты следующие сокращения: Ks –  $K_2SO_4$ , Cos·1 – CoSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Cos·6 – CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cos·7 – CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ks·Cos·6 – K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ks·Cos·4 – K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Список научных работ В.Л. Маноменовой по теме диссертации

- Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э., Васильев А.Б., Мчедлишвили Б.В. Выращивание и исследование кристаллов ANSH, KNSH, RbNSH, CsNSH. // XI Национальная конференция по росту кристаллов, Москва. ИК РАН, 14-17 декабря 2004 года. Тезисы докладов. 2004. С. 283.
- Волошин А.Э., Ломов А.А., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Сизова Н.Л. Исследование микротвердости и пластичности кристаллов ANSH. // XI Национальная конференция по росту кристаллов, Москва. ИК РАН, 14-17 декабря 2004 года. Тезисы докладов. 2004. С. 284.
- Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Выращивание кристаллов α-NSH скоростным методом. // XI Национальная конференция по росту кристаллов, Москва. ИК РАН, 14-17 декабря 2004 года. Тезисы докладов. 2004. С. 269.
- Manomenova V.L., Rudneva E.B., Voloshin A.E., Malakhova L.F. Growth of Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and their Characteristics. // IUCr2005, Italy, Florence, 23-31 August 2005, Book of Abstracts. 2005. C. C438.
- Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э., Соболева Л.В., Васильев А.Б., Мчедлишвили Б.В. Выращивание кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O скоростным методом. // Кристаллография. Т. 50. 2005. С. 937-942.
- Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Малахова Л.Ф., Волошин А.Э., Смирнова Т.Н. Кристалл Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (CNSH): выращивание и некоторые свойства. // Кристаллография. Т. 51. 2006. С. 372-375.
- Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Родионов И.Д., Родионов А.И. Солнечно-слепой объектив. // Патент на изобретение RU 2417388 от 24.11.2006 г.

- Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Родионов И.Д., Родионов А.И. Монокристалл гексагидрата сульфата цезия-никеля, способ его выращивания и применения в качестве фильтра ультрафиолетового излучения. Патент на изобретение RU 2357020 от 01.09.2006 г.
- Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Малахова Л.Ф., Фурманова Н.Г., Волошин А.Э., Смирнова Т.Н. Выращивание и некоторые свойства кристалла Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (RNSH). // Кристаллография. Т. 52. 2007. С. 949-954.
- 10.Сизова Н.Л., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э.
  Анизотропия микротвердости и разрушения кристалла (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (ANSH). // Кристаллография. Т. 52. 2007. С. 915-919.
- 11.Крамаренко В.А., Волошин А.Э., Григорьева М.С., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л. «Установка для выращивания кристаллов из растворов». Патент на изобретение RU 2381303 от 18.12.2007.
- 12.Сизова Н.Л., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э., Ломов А.А. Анизотропия микротвердости монокристалла CNSH. // XIII Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН,17-21 ноября 2008 г., Тезисы докладов. 2008. С. 327.
- 13.Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э., Харитонова Е.П., Ломов А.А. Влияние метода выращивания на дефектную структуру кристаллов CNSH // XIII Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 17-21 ноября 2008 г., Тезисы докладов. 2008. С. 246.
- 14.Петрова Е.В., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Тюрнина А.А., Малышкина И.А., Рашкович Л.Н. Исследование свойств растворов сульфата никеля. // Международный минералогический семинар "Минералогическая интервенция в микро- и наномир",Сыктывкар,9-11 июня 2009 г. Материалы семинара. С. 468.

- 15.Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Родионов И.Д., Родионов А.И. Солнечно-слепой объектив. Патент на полезную модель RU 92206 от 21.10.2009 г.
- 16.Manomenova V.L., Rudneva E.B., Voloshin A.E. Effect of pH and growth method on the growth of Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (CNSH) crystals. // III International Conference "Crystal materials 2010". May 31 – June 3, 2010. Kharkov, Ukraine. Program & Abstract book. P. P64.
- 17.Rudneva E.B., Manomenova V.L., Koldaeva M.V., Karimov D.N., Voloshin A.E. Effect of pH on the properties of NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (α-NSH) solutions and crystals. // III International Conference "Crystal materials 2010". May 31 June 3, 2010. Kharkov, Ukraine. Program & Abstract book. P. P65.
- 18.Родионов И.Д., Волошин А.Э., Ковальчук М.В., Родионов А.И., Степанов С.Н., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Каримов Д.Н. Монофотонные и гиперспектральные технологии – задачи и приложения. // XIV Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 6-10 декабря 2010 г., Тезисы докладов. Т. І. С. 9.
- 19.Петрова Е.В., Воронцова М.А., Маноменова В.Л. Рост кристаллов шестиводного сульфата никеля в метастабильной области пересыщений. // XIV Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 6-10 декабря 2010 г., Тезисы докладов. Т. І. С. 44.
- 20.Степанов С.Н., Белов А.А., Волошин А.Э., Калинин А.П., Крамаренко В.А., Крысюк И.В., Родионов И.Д., Маноменова В.Л., Родионов И.А., Руднева Е.Б. Установка для выращивания кристаллов из раствора. Патент на полезную модель RU 102941 от 20.09.2010.
- 21.Степанов С.Н., Белов А.А., Волошин А.Э., Калинин А.П., Крамаренко В.А., Крысюк И.В., Маноменова В.Л. и др. Универсальная система управления кристаллизационной установкой для выращивания кристаллов из водных растворов. // Датчики и системы. 2011. № 3. С 13-17.

- 22.Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л. и др. «Кристаллы сульфатов никеля и кобальта для оптических фильтров УФ-диапазона». Конкурс научных работ ИК РАН. 2011 г. Премия Б.К.Вайнштейна.
- 23.Дятлова Н.А., Маноменова В.Л., Волошин А.Э., Гребенев В.В. Оценка влияния условий выращивания кристаллов гексагидрата сульфата калия-кобальта на их функциональные свойства. // Конференция стран СНГ по росту кристаллов (РК СНГ-2012),Харьков, Украина,1-5 октября 2012, Тезисы докладов. С. 22.
- 24. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Гребенев В.В., Лясникова М.С., Волошин А.Э. Выращивание кристаллов ряда кристаллогидратов сульфатов переходных металлов и исследование некоторых их свойств. // Конференция стран СНГ по росту кристаллов (РК СНГ-2012),Харьков, Украина,1-5 октября 2012, Тезисы докладов. С. 23.
- 25.Петрова Е.В., Воронцова М.А., Маноменова В.Л., Рашкович Л.Н. Некоторые свойства водных растворов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. // Кристаллография. 1012. Т.57. С.73-78.
- 26.Сизова Н.Л., Волошин А.Э., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Ломов А.А. Анизотропия микротвердости и разрушения кристалла Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 466-470.