

РОСТ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O© 2019 г. Н. А. Васильева<sup>1,\*</sup>, С. С. Баскакова<sup>1</sup>, М. С. Лясникова<sup>1</sup>, В. Л. Маноменова<sup>1</sup>,  
Е. Б. Руднева<sup>1</sup>, А. Э. Волошин<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\* E-mail: Natalie5590@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2018 г.

После доработки 23.04.2018 г.

Принята к публикации 27.04.2018 г.

Выращены смешанные кристаллы (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O из водных растворов различного состава методом понижения температуры раствора при двух режимах роста: статическом и динамическом. Изучены оптические характеристики образцов, измерены температуры дегидратации, изучена дефектная структура кристаллов.

DOI: 10.1134/S0023476119010314

## ВВЕДЕНИЕ

Для улучшения эксплуатационных и качественных характеристик приборов в различных областях науки и техники поиск новых материалов с заданными свойствами является актуальным направлением исследований. Так, в настоящее время в качестве УФ-материалов в приборах солнечно-слепой технологии используются кристаллы α-гексагидрата сульфата никеля α-NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O (α-NSH) [1–3] и солей Туттона: гексагидратов сульфатов калия никеля K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (KNSH) [4], аммония никеля (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (ANSH) [5] и калия кобальта K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (KCSH) [6]. Также перспективными для этих целей являются кристаллы гексагидратов сульфатов рубидия никеля Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (RNSH) [7] и цезия никеля Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (CNSH) [8]. Подробный обзор работ по этой тематике дан в [9].

Однако все эти кристаллы имеют один недостаток: пик пропускания в видимой области на длине волны λ = 500 нм (кристаллы α-NSH, KNSH, ANSH, RNSH и CNSH) и λ = 725 нм (кристалл KCSH). Поэтому для его устранения и, как следствие, повышения эффективности оптической фильтрации в последнее время ведутся исследования по выращиванию кристаллов твердых растворов на основе солей Туттона различной окраски с нужной комбинацией свойств изоморфных компонентов [10–23].

На сегодняшний день наиболее полно исследована система 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 [10–20]. Были выращены смешанные кристаллы K<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (KCNSH) различного

состава, изучены их свойства и структура. Также были исследованы специфические явления и механизмы формирования кристаллов переменного состава. Поскольку изоморфные компоненты присутствуют в кристалле в сопоставимых концентрациях, смешанным кристаллам, как правило, свойственны сильные секториальность и зонарность. Максимальная разница параметров решетки изоморфных компонентов K<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 составляет 0.72%. Столь значительное несоответствие параметров решетки приводит к генерации сильных упругих напряжений на неоднородностях состава. В кристаллах KCNSH это приводит к образованию трещин.

Подобная ситуация возможна и в системе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co(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, хотя в этом случае рассогласование параметров решетки не превышает 0.19%. Однако известно значительное влияние катионов аммония на свойства кристаллов: дополнительные водородные связи, формируемые катионом аммония, должны приводить к отличному от ионов калия взаимодействию с поверхностью растущего кристалла, а значит, и к изменению процессов роста на элементарном уровне. Это может отражаться на структурном совершенстве кристаллов.

Рост смешанных кристаллов (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (ACNSH) описан в [21–23]. В [21] методом понижения температуры раствора получен кристалл (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>0.83</sub>Co<sub>0.17</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Была измерена растворимость соли в воде, определена температура дегидратации кристалла (97°C) и изучены оптические характеристики образца. Несмотря на то что пик пропускания в УФ-обла-

сти на длинах волн 220–320 нм остался довольно высоким (около 65%), от пика пропускания в видимой области избавиться не удалось: он составил около 35% на  $\lambda = 440\text{--}600$  нм. В [22, 23] методом испарения были получены кристаллы ACNSH различного состава. Размеры образцов не превышали нескольких сантиметров. Был исследован состав кристаллов и построен график зависимости состава кристаллов от состава маточного раствора. Проведен рентгеноструктурный анализ и исследованы кристаллы методами комбинационного рассеивания света и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием. Определены температуры дегидратации кристаллов ACNSH, их значения варьируются от 96.5 до 100°C в зависимости от состава. Был снят оптический спектр пропускания для кристалла, выращенного из раствора с 70%-ным содержанием кобальтового компонента. При толщине образца около 1 мм пропускание в УФ-области достигает 75%, в видимой – 45%.

Цель настоящей работы – получение крупных оптически однородных кристаллов ACNSH различного состава, сравнение их ростовых характеристик и исследование их свойств.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание крупных смешанных кристаллов ACNSH проводилось из низкотемпературных водных растворов методом понижения температуры раствора в стандартных пол-литровых и литровых кристаллизаторах. Кристаллы выращивали в статическом и динамическом (при постоянном реверсивном перемешивании раствора) режимах. Скорость вращения мешалки составляла 60 об./мин. Затравочные кристаллы получали методом спонтанной кристаллизации при охлаждении раствора. Маточные растворы синтезировали смешением трех солей: сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и сульфата аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), растворенных по отдельности в горячей тридистиллированной воде. Температура насыщения раствора была около 40°C в соответствии с кривой совместной растворимости  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [24]. Соотношение концентраций компонентов ACSH/ANSН в растворе варьировалось в ходе различных серий экспериментов. В качестве затравочных кристаллов использовались спонтанно выпавшие кристаллы размером  $\sim 2 \times 2 \times 1.5$  мм. Начальное переохлаждение раствора составляло 0.1°C. В процессе роста кристаллов за первые два дня температуру снижали не более чем на 0.15°C, в последующие трое суток величина охлаждения раствора увеличивалась до 0.2°C и за сутки на последних этапах роста – в пределах от 0.25 до 0.45°C. На последних этапах роста была замечена массовая спонтанная кристаллизация, поэтому программу роста на этом этапе останавливали.

Цикл роста каждого из кристаллов в среднем составил 20 дней.

Для измерения спектров пропускания образцов использовали автоматический двулучевой спектрофотометр “Cary 300 UV-Vis”, позволяющий регистрировать спектры твердых, жидких и газообразных веществ в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм. Из исследуемого кристалла вырезали пластинку, шлифовали две параллельные грани на алмазном порошке и обрабатывали их полирующими растворами. Замерив толщину полученной пластины, ее помещали в камеру для образцов так, чтобы отполированные грани были перпендикулярны проходящему свету. В проводимых экспериментах толщина пластины составляла 5 мм.

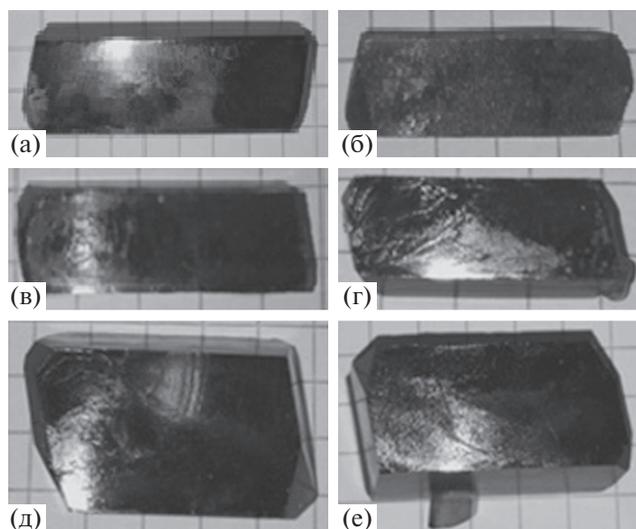
Термогравиметрические измерения проводили при помощи синхронного термоаналитического комплекса STA 449 F1 Jupiter на сенсоре S-типа (Pt/Pt-Rh) в платино-родиевых тиглях с крышками в инертной атмосфере. Данный датчик работает в интервале температур –150–2400°C. Для кристаллов, выращенных в ходе работы, термогравиметрические исследования проводили в интервале температур 25–120°C. Скорость нагрева составляла 5 град/мин. В качестве образцов использовались маленькие свежеосажденные пластины кристаллов с чистой поверхностью.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Были выращены оптически однородные кристаллы ACNSH в статическом и динамическом режимах: два кристалла из раствора с соотношением компонентов ACSH:ANSН = 2:1 (размером  $\sim 37 \times 11 \times 5.5$  и  $\sim 23 \times 7 \times 6$  мм), два кристалла из раствора с соотношением компонентов ACSH : ANSN = 1 : 1 ( $\sim 22 \times 7 \times 3$  и  $\sim 17 \times 6 \times 3$  мм) и два кристалла из раствора с соотношением компонентов ACSH : ANSN = 1 : 2.6 ( $\sim 21 \times 13 \times 7$  и  $\sim 24 \times 12 \times 9$  мм) (рис. 1).

Габитус кристаллов ACNSH аналогичен габитусу смешанных кристаллов KCNSH (рис. 2) и отличается от габитуса однокомпонентных кристаллов [12]. Присутствие двух изоморфных компонентов приводит к тому, что в огранке кристаллов ACNSH наиболее выражены грани (110),  $(1\bar{1}0)$  и (001) и гораздо меньшую площадь в огранке занимают грани (201) и (011).

Как и кристаллы твердых растворов KCNSH [12], смешанные кристаллы ACNSH обладают ярко выраженной анизотропией скоростей роста граней (110) и (001) (табл. 1). Наиболее ярко она проявляется при увеличении концентрации изоморфного компонента ACSH в растворе. Кристаллы ACNSH, выращенные из раствора с соотношением изоморфных компонентов ACSH : ANSN = 1 : 2.6, имеют схожие размеры в направлениях роста граней (110) и (001).

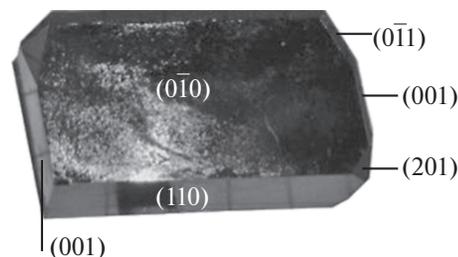


**Рис. 1.** Кристаллы ACNSH (маточный раствор ACSH : ANSH = 2 : 1), выращенные в динамическом (а) и статическом (б) режимах; кристаллы ACNSH (маточный раствор ACSH : ANSH = 1 : 1), выращенные в динамическом (в) и статическом (г) режимах; кристаллы ACNSH (маточный раствор ACSH : ANSH = 1 : 2.6), выращенные в динамическом (д) и статическом (е) режимах.

Все полученные кристаллы ACNSH визуально прозрачны, однако почти во всех имеются трещины в секторе роста грани (001). Для изучения дефектной структуры смешанных кристаллов ACNSH с помощью оптических микроскопов были вырезаны пластины толщиной 1 мм, включающие в себя области с затравочным кристаллом и различные сектора роста граней. Далее кристаллы были исследованы на конфокальном оптическом микроскопе Olympus LEXT OL3100. Были обнаружены дефекты, свойственные кристаллам, выращенным из водных растворов: объемные включения раствора (рис. 3а) и включения на секториальной границе (рис. 3б). Также обнаружены дефекты, характерные для роста смешанных кристаллов: зонарная неоднородность (полосы на рис. 3в) и включения фаз другого состава (на рис. 3г разный цвет окраски кристаллов свидетельствует о включениях другой фазы отличающегося состава).

Температуры дегидратации кристаллов ACNSH определяли стандартным способом с помощью метода касательных. Полученные данные сведены в табл. 2. Аналогичные кристаллы солей Туттона характеризуются температурами дегидратации ниже 100°C [9].

Спектры пропускания кристаллов ACNSH представлены на рис. 4. Оптические спектры пропускания кристаллов, выращенных из растворов с соотношением ACSH : ANSH = 2 : 1, схожи: наблюдаются полосы пропускания в УФ-диапазоне



**Рис. 2.** Габитус смешанного кристалла ACNSH.

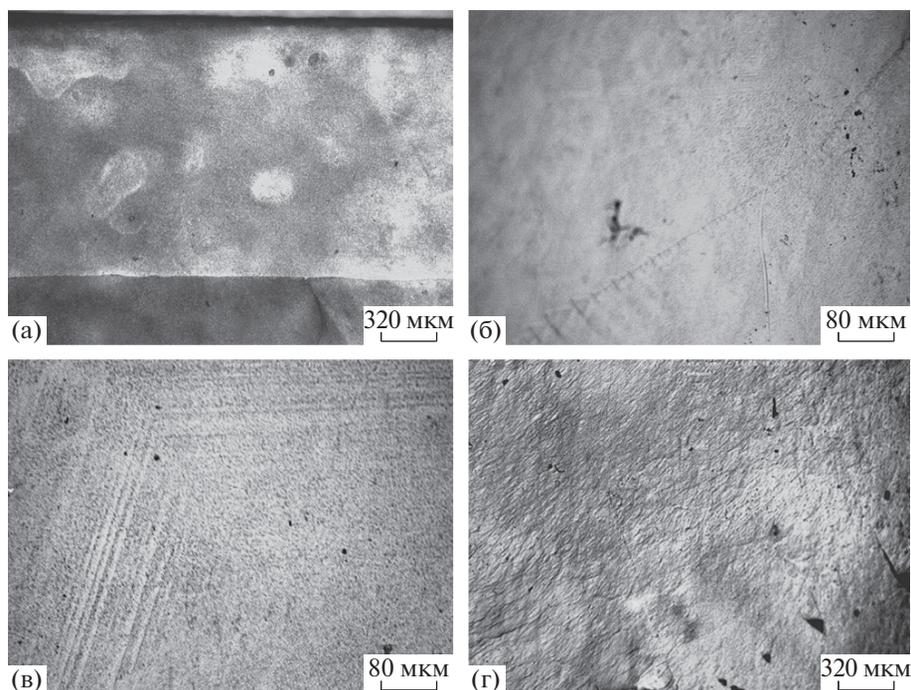
(интервал длин волн  $\lambda = 200\text{--}330$  нм) с максимальным пропусканием 27 и 11% для динамического и статического режима роста соответственно (рис. 4а). В видимом диапазоне два пика на длинах волн  $\lambda = 440$  и 560 нм (1.3 и 2.1%), а также в ИК-области на длине волны  $\lambda = 850$  нм (пропускание около 10%). Столь невысокое пропускание в УФ-области скорее всего говорит о невысоком структурном совершенстве выращенных кристаллов.

Кристалл ACNSH, выращенный в динамическом режиме из маточного раствора с соотношением кобальтового и никелевого компонентов 1 : 1, обладает высоким пропусканием в УФ-области (55.7%), но и в ИК-области имеет достаточно высокий пик (25.6%). Кристалл, выращенный в статическом режиме из раствора такого же состава, имеет оптический спектр с более низким пиком пропускания в УФ-области, однако в видимой области пики пропускания почти в 2 раза выше (рис. 4б).

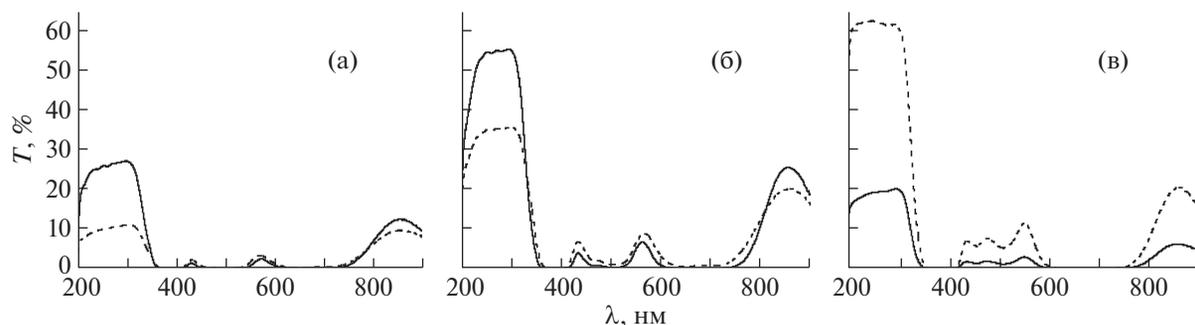
Кристалл ACNSH, выращенный из раствора с соотношением компонентов ACSH : ANSH = 1 : 2.6 в статическом режиме, имеет наиболее высокое пропускание в УФ-области (61%) и небольшое в видимой области (6.8 и 11.9%) (рис. 4в). Кристалл, выращенный в динамическом режиме из раствора с таким же соотношением компонентов, имеет более низкое пропускание в УФ-области (20%). В целом оба кристалла демонстрируют

**Таблица 1.** Скорость роста граней в кристаллах ACNSH

Соотношение в растворе	Режим роста	Средняя скорость роста грани, мм/сут	
		(110)	(001)
ACSH : ANSH = 1 : 2.6	Динамический	0.22	0.38
	Статический	0.16	0.34
ACSH : ANSH = 2 : 1	Динамический	0.17	0.71
	Статический	0.19	0.69
ACSH : ANSH = 1 : 1	Динамический	0.2	0.71
	Статический	0.124	0.4



**Рис. 3.** Изображение пластин кристалла ACNSH, выращенных в динамическом (а, б) и статическом режимах (в, г) из раствора с изоморфным соотношением ACSH : ANSH = 1 : 1 (а), 1:2.6 (б, г), 2:1 (в).



**Рис. 4.** Спектры пропускания кристаллов ACNSH, выращенных в динамическом (—) и статическом (- -) режимах из растворов с соотношением изоморфных компонентов ACSH/ANSH = 2 : 1 (а), 1:1 (б), 1:2.6 (в).

более широкий пик пропускания в видимой области, что обусловлено увеличением в образцах концентрации никеля и соответственно уменьшением концентрации кобальта. Принципиально оптические характеристики полученных кри-

сталлов ACNSH сходны с оптическими характеристиками смешанных кристаллов KCNSH [12].

Полученные данные говорят о невысоком структурном совершенстве исследованных кристаллов. Кристаллы всех никелевых солей Туттона, а также кристаллы KCSH и смешанные кристаллы KCNSH демонстрируют в УФ-области пропускание выше 80% при толщине образца 10 мм. В рассмотренном случае образцы имели толщину 5 мм, а их пропускание в интервале 200–300 нм не превышало 61%. Типичная причина этого – рассеяние света на дефектах структуры, чаще всего на включениях маточного раствора. В этом плане следует обратить внимание на влияние условий роста на оптическое качество кри-

**Таблица 2.** Результаты термогравиметрического анализа

Соотношение ACSH : ANSH в маточном растворе	$T_{\text{дег}}, ^\circ\text{C}$
2 : 1	92
1 : 1	120
1 : 2.6	122

сталлов. При выращивании в статическом режиме структурное совершенство кристаллов монотонно растет по мере увеличения содержания в растворе никелевого компонента. В то же время перемешивание раствора не оказывает столь однозначного влияния — его положительное воздействие на качество кристаллов проявляется лишь при росте из растворов, не содержащих избытка никеля (рис. 4).

Хотя оптическое качество используемых кристаллов, если судить по их спектральным характеристикам, и выше, чем в [21–23], оно, тем не менее, далеко от приемлемого для практических целей уровня. Это может свидетельствовать о наличии объективных трудностей при выращивании смешанных кристаллов ACNSH по сравнению с кристаллами KCNSH.

### ВЫВОДЫ

Методом снижения температуры раствора выращены смешанные кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  различного состава в статическом и динамическом режимах роста. Кристаллы характеризуются сильной анизотропией скоростей роста граней (110) и (001) и незначительным количеством дефектов преимущественно в секторе роста грани (001). Были измерены спектры пропускания смешанных кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из растворов с соотношением изоморфных компонентов ACSH : ANSH = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2.6. Кристалл, выращенный из раствора с соотношением компонентов ACSH : ANSH = 1 : 2.6 в статическом режиме, имеет наилучшие оптические характеристики: высокое пропускание в УФ-области (61%) и небольшое в видимой области (6.8 и 11.9%). Термогравиметрический анализ показал, что кристаллы ACNSH в сравнении с другими кристаллами солей Туттона более термически устойчивы. Оптические исследования кристаллов показали, что в смешанных кристаллах ACNSH в значительном количестве присутствуют дефекты, свойственные кристаллам твердых растворов и кристаллам, выращенным из раствора. Тем не менее оптические характеристики и высокая термостабильность делают кристаллы ACNSH потенциально пригодными для применения в качестве УФ-фильтров.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26). Термогравиметрический анализ выполнен на оборудовании ЦКП

“Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stadnicka K., Glazer A.M., Koralewski M.* // Acta Cryst. B. 1987. V. 43. P. 319.
2. *Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 937.
3. *Масалов В.М., Жохов А.А., Маноменова В.Л. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 981.
4. *Youping H., Chen J., Genbo S. et al.* // J. Cryst. Growth. 2001. V. 233. P. 809.
5. *Genbo S., Xinxin Z., Youping H. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 2652.
6. *Дятлова Н.А., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 737.
7. *Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Малахова Л.Ф. и др.* // Кристаллография. Т. 52. 2007. № 5. С. 949.
8. *Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Малахова Л.Ф. и др.* // Кристаллография. Т. 51. 2006. № 2. С. 372.
9. *Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 6. С. 585.
10. *Zhuang X., Genbo S., Youping H., Zheng G.* // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 10. P. 1031.
11. *Polovincio I.I., Rykhlyuk S.V., Kotan V.B. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2009. V. 76. № 1. P. 116.
12. *Васильева Н.А., Григорьева М.С., Гребенев В.В. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 630.
13. *Григорьева М.С., Васильева Н.А., Артемов В.В. и др.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 316.
14. *Васильева Н.А., Сорокина Н.И., Антипин А.М. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 7. С. 502.
15. *Васильева Н.А., Нуждин Д.С., Фаддеев М.А. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 306.
16. *Жохов А.А., Масалов В.М., Зверькова И.И. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 6. С. 995.
17. *Pacheco T.S., Ghosh S., de Oliveira M. et al.* // J. Sci.: Adv. Mater. Devices. 2017. V. 2. P. 354.
18. *Masalov V.M., Vasilyeva N.A., Manomenova V.L. et al.* // J. Cryst. Growth. 2017. V. 475. P. 21.
19. *Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Колдаева М.В. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 937.
20. *Воронцов Д.А., Волошин А.Э., Гребенев В.В. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 986.
21. *Genbo S., Xinxin Z., Youping H., Guozong Z.* // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 916.
22. *de Michelle O., Santunu G., Tiago S.P. et al.* // Mater. Res. Express. 2017. V. 4. P. 105036.
23. *Ghosh S., Oliveira M., Pacheco T.S. et al.* // J. Cryst. Growth. 2018. V. 487. P. 104.
24. *Франке В.Д., Гликин А.Э., Табунс Э.В. и др.* // Тез. докл. конф. “Кристаллогенезис и минералогия”, Санкт-Петербург, 2001. С. 109.