

УДК 548.5

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ И МОЗАИЧНОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ KCNSH

© 2019 г. Н. А. Васильева¹, Е. Б. Руднева^{1,*}, В. Л. Маноменова¹, Ю. В. Григорьев¹,
В. М. Масалов², А. А. Жохов², Г. А. Емельченко², А. Э. Волошин¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

* E-mail: rudneva.lena@inbox.ru

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 26.04.2019 г.

Принята к публикации 29.04.2019 г.

Выращены смешанные кристаллы гексагидрата сульфата калия-кобальта/гексагидрата сульфата калия-никеля $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O/K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) из раствора с соотношением изоморфных компонентов KCSH:KNSH = 1:2. Подтверждено наличие в кристаллах KCNSH мозаичной микронеоднородности на уровне ~2 ат. %, исследована ее зависимость от переохлаждения. Исследована радиальная неоднородность кристаллов KCNSH в зависимости от направления и скорости роста. Показано, что в разных образцах неоднородность концентрации Co варьируется от 0.2 до 0.8 мас. %.

DOI: 10.1134/S0023476119050242

ВВЕДЕНИЕ

Смешанные кристаллы $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) являются перспективным материалом для УФ оптических фильтров [1–3]. Они обладают повышенной эффективностью фильтрации излучения вследствие подавления паразитных полос пропускания в нерабочей (видимой) области спектра (в окрестностях $\lambda = 490$ и $\lambda = 710$ нм) из-за наложения полос поглощения шестиводных комплексов ионов никеля и кобальта. Помимо этого, такие кристаллы обладают повышенной термической устойчивостью по сравнению с кристаллами индивидуальных компонентов [4].

Однако смешанным кристаллам, выращиваемым из растворов, свойственно повышенное дефектообразование. В [5] было показано, что состав смешанного кристалла отличается от состава исходного раствора, вследствие чего состав раствора изменяется в процессе роста, соответственно меняется и состав кристалла. Таким образом, зонарность смешанных кристаллов выражена гораздо сильнее, чем в однокомпонентных кристаллах, где она обусловлена только неоднородным распределением примесей, концентрация которых мала. Зонарная неоднородность смешанных кристаллов является одним из источников высоких внутренних напряжений, приводящих к их растрескиванию. Для компенсации изменений состава смешанных кристаллов в [6] было пред-

ложено применять специально рассчитанную подпитку раствора.

Другим источником сильных внутренних напряжений в смешанных кристаллах является секториальная неоднородность [3], связанная с различным вхождением компонентов в секторы роста разных граней [4]. Для устранения этого дефекта было предложено растить кристаллы одной гранью, используя формообразователь [6, 7]. Однако при этом сильно меняется характер движения раствора вдоль грани, и его влияние на радиальную неоднородность смешанных кристаллов исследовано не было.

Еще одним видом неоднородности состава, присущим исключительно смешанным кристаллам, является мозаичная микронеоднородность, обнаруженная впервые в кристаллах $K(Cl, Br)$ и $K_2(Cr, S)O_4$ [8] и подтвержденная на кристаллах KCNSH [9]. При выращивании смешанных монокристаллов флуктуации состава раствора (например, вследствие нестационарной конвекции) могут приводить к локальным проявлениям реакции изоморфного замещения – сложным разнонаправленным процессам одновременного растворения кристалла и роста кристаллической фазы другого состава [10–12]. Это приводит к превращению поверхности кристалла в мозаику хаотически разбросанных зон различного состава. Реакция изоморфного замещения может быть подавлена путем создания в системе некоторого

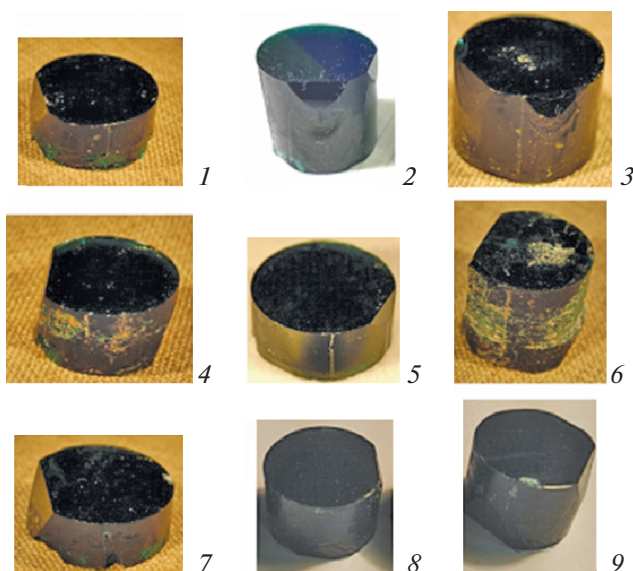


Рис. 1. Фотографии смешанных кристаллов KCNSH, выращенных из раствора состава KCSH:KNSH = 1:2.

критического переохлаждения [12], однако его влияние на мозаичную микро неоднородность не исследовалось.

Целью данной работы являлось исследование мозаичной микро неоднородности и радиальной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH и их зависимость от условий роста.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы KCNSH для исследований выращивали методом температурного перепада на установке с контролем состава маточного раствора. Принципиальная схема установки описана в [6].

Были выращены профилированные смешанные кристаллы KCNSH диаметром 25 мм из раствора с соотношением изоморфных компонентов KCSH:KNSH = 1:2 на затравочных кристаллах с ориентацией поверхности (001) и (110). В качестве исходного сырья использовали NiSO₄ · 7H₂O

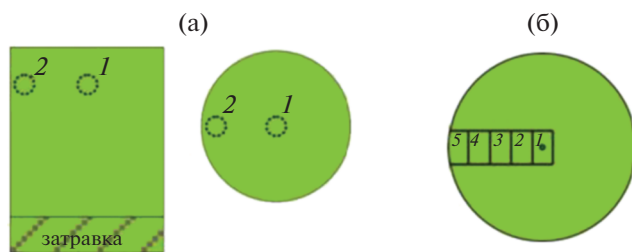


Рис. 2. Расположение образцов для исследования мозаичной микро неоднородности (вид сбоку и сверху кристалла) (а) и радиальной неоднородности (вид сверху кристалла) (б).

(хч), CoSO₄ · 7H₂O (хч), K₂SO₄ (reagent grade). Количественные значения скоростей подпитки и отбора конденсата рассчитаны и приведены графически в [6].

Было выращено девять профилированных кристаллов KCNSH диаметром 25 мм. Начальное переохлаждение варьировалось в диапазоне от 0.3 до 0.5°С, а скорость роста от 0.2 до 0.58 мм/сут для кристаллов, выращенных на затравках с ориентацией поверхности (110), и от 0.56 до 0.9 мм/сут для кристаллов, выращенных на затравках с ориентацией поверхности (001). На рис. 1 представлены фотографии выращенных кристаллов.

Образцы для исследования мозаичной микро неоднородности представляли собой поперечные срезы кристаллов алмазной проволочной пилой, которые затем шлифовали и полировали. Полировку осуществляли порошком с размером зерна 1 мкм. Затем образцы промывали абсолютизированным спиртом. Схема расположения образцов в кристаллах представлена на рис. 2а.

Образцы для исследования радиальной неоднородности готовили следующим образом. С помощью нитяной пилы вырезали пластины, параллельные верхней грани. Далее из каждой пластины вдоль радиуса был вырезан стержень сечением ~3 × 3 мм, начало которого находилось в центре пластины (рис. 2б). Стержень делили на пять одинаковых образцов, состав которых анализировали методом атомно-эмиссионного анализа.

Мозаичную микро неоднородность исследовали на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200 3D с рентгеновским энергодисперсионным детектором Genesys при ускоряющем напряжении 30 кВ, токе электронного пучка 9.4 мкА в режиме низкого вакуума (80 Па) с целью уменьшения заряда образца. Анализ содержания элементов определяли по интенсивности линий O K_α, S K_α, K K_α, Co K_α, Ni K_α (рис. 3).

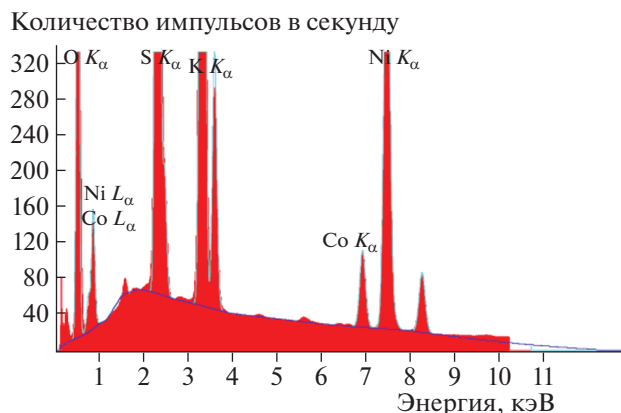


Рис. 3. Спектр рентгеновской флуоресценции кристаллов KCNSH.

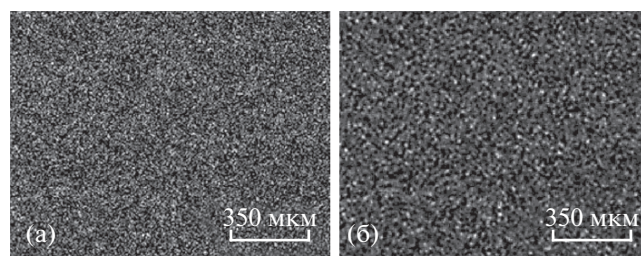


Рис. 4. Участок исходной карты распределения Ni в кристалле 2 (а), усредненной по площади 3×3 пикс. (б).

При построении карт распределения элементов использовалось время экспозиции в одной точке 2000 мс (512×400 пикс.) в 32 прохода. Сканирование проводили в пределах участка размером 3×2 мм² с шагом 5.9 мкм по горизонтали и 5 мкм по вертикали. При этом счет детектора находился в пределах 10–13 тыс. имп./с. Ввиду низкой концентрации Со в образце (~ 2 –3 мас. %) изменения концентрации в образце отслеживали по Ni (~ 14 –16 мас. %). Расчет концентраций проводили по K_{α} -линиям Ni и Со. При этом при построении одной карты распределения учитывали более 800000 зарегистрированных рентгеновским детектором импульсов с энергиями, соответствующими Ni, в то время как статистика по Со была на уровне до 100000 зарегистрированных импульсов. Это позволило на порядок уменьшить спонтанные флуктуации интенсивности рассеянного рентгеновского излучения, которые в случае анализа карт распределения Со составляли величину, сравнимую с вариациями концентрации.

Обработку полученных карт проводили следующим образом. На первом этапе исходное изображение усредняли по площади 3×3 пикс. для выявления мозаичного строения образца и уменьшения случайных флуктуаций интенсивности (рис. 4). Отметим, что вклад в вариации интенсивности вносит не только неоднородное распределение Ni, но и шероховатость поверхности за счет экранирования части выходящего излучения краями впадин.

Вклад рельефа поверхности в вариации интенсивности регистрируемого рентгеновского излучения оценивали, анализируя карты распределения К, поскольку его концентрация в образце должна быть постоянной, а все вариации интенсивности обусловлены шероховатостью поверхности. Карты распределения К также усредняли по площади 3×3 пикс., затем находили вариации интенсивности, которые вычитали из данных по распределению Ni. Далее проводили статистический анализ полученного изображения, при этом за меру вариаций состава принимали среднее абсолютное отклонение $|\delta c_{Ni}|$.

Измерение состава образцов для определения радиальной неоднородности смешанных кристаллов проводили на спектрометре Varian 720 ES. Каждый образец растворяли в 10 мл деионизированной воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование мозаичной микронеоднородности кристаллов KCNSH энергодисперсионным методом. В табл. 1 приведены параметры исследованных образцов и полученные результаты. На рис. 5

Таблица 1. Вариации концентрации Ni в кристаллах KCNSH

Кристалл	Ориентация	Положение участка в кристалле (рис. 2а)	Переохлаждение ΔT , °С	Скорость роста, мм/сут	c_{Ni} , ат. %	Средняя вариация интенсивности, %		Вариации состава $ \delta c_{Ni} $, ат. %
						Полная	Вследствие шероховатости	
1	(110)	центр	0.5	0.2	86.4	3.6	1.9	1.7
2	(001)	центр	0.4	0.9	88.4	3.7	1.7	2.0
2	(001)	край	0.4	0.9	87.9	4.1	1.9	2.2
3	(001)	центр	0.3	0.5	91.8	4.7	2.2	2.5
3	(001)	край	0.3	0.5	91.0	4.7	2.4	2.3
3	(001)	край	0.3	0.5	91.7	4.9	2.2	2.7
4	(110)	центр	0.45	0.2	87.6	3.9	2.1	1.8
4	(110)	край	0.45	0.2	87.2	4.4	2.5	1.9
5	(001)	край	0.4	0.9	88.1	4.2	2.0	2.2
5	(001)	центр	0.4	0.9	87.3	4.6	2.3	2.3
6	(110)	край	0.4	0.46	86.8	4	1.9	2.1

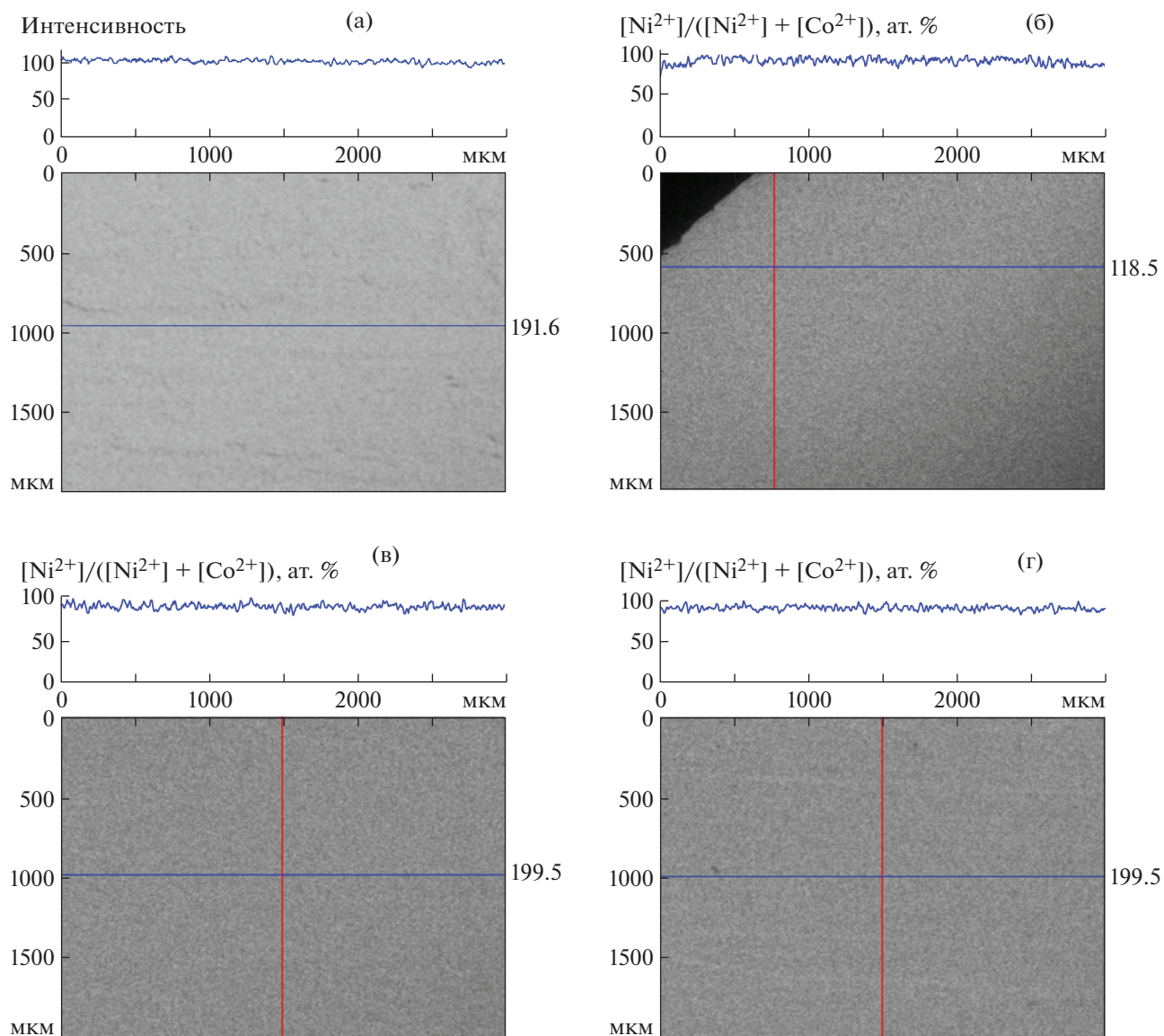


Рис. 5. Карты распределения элементов в некоторых образцах KCNSH: вариации интенсивности на карте распределения К в кристалле 2 (край) (а); вариации содержания Ni в кристаллах 3 (край), $\Delta T = 0.3^\circ\text{C}$ (б), 2 (край), $\Delta T = 0.4^\circ\text{C}$ (в) и 1 (центр), $\Delta T = 0.5^\circ\text{C}$ (г).

для примера приведены обработанные карты распределения Ni в нескольких кристаллах и карта распределения К.

Таблица 2. Кристаллы KCNSH для исследования радиальной неоднородности

Кристалл	Грань	Переохлаждение ΔT , $^\circ\text{C}$	Скорость роста, мм/сут
7	(110)	0.5	0.24
3	(001)	0.3	0.56
8	(110)	0.7	0.58
9	(001)	0.5	0.77

Полученные результаты демонстрируют наличие в кристаллах KCNSH мозаичной микронеоднородности на уровне ~ 2 ат. %. При этом наблюдается однозначная зависимость величины этой неоднородности от переохлаждения раствора, но такой зависимости от скорости роста кристалла нет (табл. 1). Это объяснимо, поскольку мозаичная неоднородность является следствием локальных проявлений реакции изоморфного замещения из-за флуктуаций состава раствора [9]. Но инициирующей стадией этой реакции является первичное растворение кристалла, контактирующего с раствором неравновесного ему состава, которое подавляется путем переохлаждения рас-

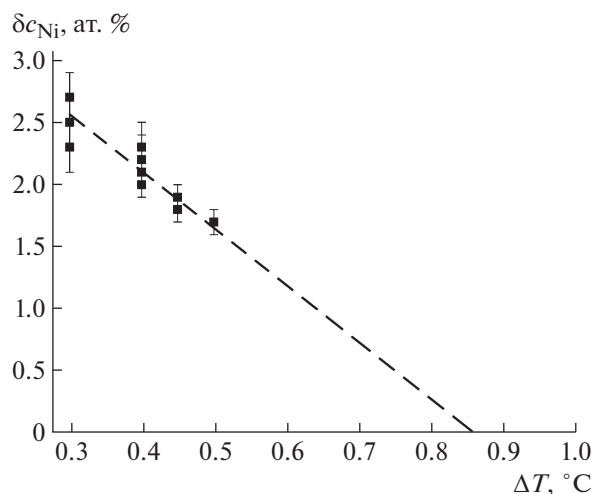


Рис. 6. Зависимость неоднородности концентрации Ni в кристаллах KCNSH от переохлаждения раствора.

твора [6, 7]. Заметим, что зависимости $|\delta c_{Ni}|$ от ориентации кристалла не выявлено – все точки ложатся на общую зависимость, которая графически представлена на рис. 6. Линейная экстраполяция к значению $|\delta c_{Ni}| = 0$ показывает, что полного подавления мозаичной неоднородности можно ожидать при $\Delta T = 0.8\text{--}0.9^\circ\text{C}$.

Исследование радиальной неоднородности кристаллов KCNSH атомно-эмиссионным методом. Для исследования были выбраны образцы с различной ориентацией затравки и разными скоростями роста (табл. 2). Результаты измерений представлены на рис. 7.

Анализируя распределение Co по сечению образцов KCNSH, можно сделать следующие выводы:

– в разных образцах неоднородность концентрации Co в радиальном направлении варьируется от 0.2 до 0.8 мас. %;

– величина неоднородности уменьшается с увеличением скорости роста кристалла;

– характер распределения Co по сечению меняется при изменении скорости роста и ориентации грани, хотя при высоких скоростях роста для образцов разной ориентации характер распределения практически идентичен.

Столь сложная зависимость неоднородности состава кристаллов KCNSH от условий роста не позволяет немедленно дать однозначное объяснение. По всей видимости, сказывается влияние нескольких факторов, которые по-разному реагируют на изменение условий роста кристаллов. Прояснение ситуации возможно с применением методов математического моделирования.

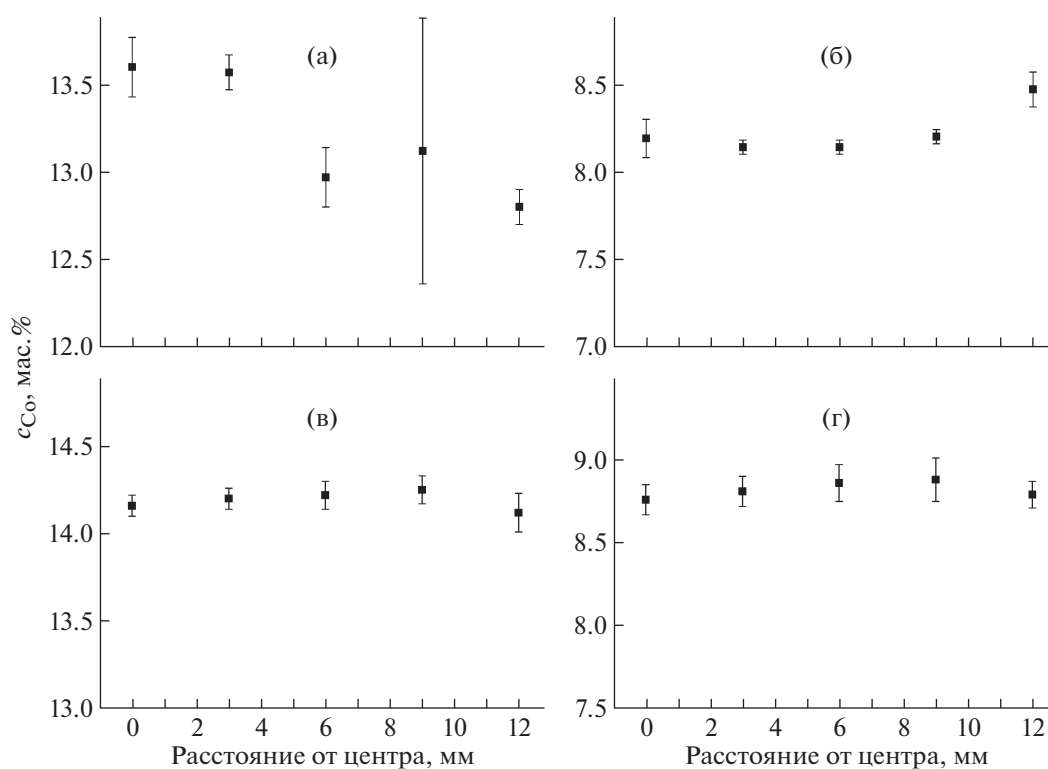


Рис. 7. Распределение Co по сечению кристаллов KCNSH (табл. 2): 7 (а), 3 (б), 8 (в), 9 (г).

ВЫВОДЫ

Подтверждено наличие в кристаллах KCNSH мозаичной микронеоднородности на уровне ~2 ат. %, при этом впервые обнаружена зависимость ее величины от переохлаждения раствора. Возможно подавление этой неоднородности путем переохлаждения раствора до определенной критической величины, которая оценивается на уровне $\Delta T = 0.8-0.9^\circ\text{C}$.

Исследование радиальной неоднородности кристаллов KCNSH в зависимости от направления и скорости роста показало, что в разных образцах неоднородность концентрации Со варьируется от 0.2 до 0.8 мас. %, при этом величина неоднородности уменьшается с увеличением скорости роста кристалла. Характер распределения Со по сечению меняется при изменении скорости роста и ориентации грани, хотя при высоких скоростях роста для образцов разной ориентации характер распределения практически идентичен. Хотя уровень радиальной неоднородности существенно меньше величины мозаичной микронеоднородности, она также может вносить заметный вклад в снижение трещиностойкости кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-12-00030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhuang X., Su G., He Y., Zheng G. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. P. 1031.
2. Polovincio I.I., Rykhlyuk S.V., Koman V.B., Karbovnyk I.D. // J. Appl. Spectr. 2009. V. 76. P. 116.
3. Васильева Н.А., Григорьева М.С., Гребенев В.В., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 630.
4. Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Колдаева М.В. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 937.
5. Жохов А.А., Масалов В.М., Зверькова И.И. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 6. С. 995.
6. Voloshin A.E., Manomenova V.L., Rudneva E.B. et al. // J. Cryst. Growth. 2018. V. 500. P. 98.
7. Masalov V.M., Vasilyeva N.A., Manomenova V.L. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 475. P. 21.
8. Гликин А.Э., Крючкова Л.Ю., Плоткина Ю.В., Таратин Н.В. // Докл. РАН. 2010. Т. 433. № 1. С. 85.
9. Григорьева М.С., Васильева Н.А., Артемов В.В., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 316.
10. Волошин А.Э., Гликин А.Э., Ковалёв С.И. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1134.
11. Glikin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 255. P. 150.
12. Voloshin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Glikin A.E. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 261. P. 105.