Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 12, с. 815 – 820 © 2018 г. 25 декабря

О причинах аномалий свойств в ряду смешанных кристаллов $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Е. Б. Руднева[+], В. Л. Маноменова[+], Н. И. Сорокина[+], И. А. Верин[+], В. В. Гребенев[+], М. С. Лясникова[+], М. В. Колдаева[+], А. Э. Волошин[+1)], В. М. Масалов[*], А. А. Жохов[*], Г. А. Емельченко[*]

[+]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

[*]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 25 октября 2018 г.

После переработки 31 октября 2018 г.

Для двух секторов роста – {110} и {001} – исследованы микротвердость и термическая устойчивость смешанных кристаллов $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Обнаружены максимумы температуры начала дегидратации в области составов $x \approx 0.1$ и $x \approx 0.9$. Проведено исследование структуры секторов роста {110} и {001}. Наблюдаемые изменения свойств связываются со степенью дефектности кристаллов в зависимости от величины их секториальной неоднородности.

DOI: 10.1134/S0370274X18240062

1. Введение. Приборы, основанные на принципе солнечно-слепой технологии, активно используются в настоящее время для дистанционной диагностики линий электропередач, экологического мониторинга, в медицинской диагностике. Их принцип действия основан на регистрации излучения в диапазоне длин волн 250–290 нм, где излучение Солнца практически полностью подавлено озоновым слоем Земли, и подавлении других, нерабочих диапазонов спектра. В настоящее время для этих целей в качестве оптических фильтров ультрафиолетового (УФ) диапазона применяются кристаллы гексагидрата сульфата никеля [1–3], кристаллы никелевого семейства солей Туттона $Me_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [4–8], а также кристаллы $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCSH), впервые исследованные в [9]. Подробный обзор методов выращивания и свойств кристаллов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта дан в работе [10]. Существенным недостатком всех этих кристаллов является наличие паразитных пиков пропускания в видимой области, снижающих эффективность фильтрации и чувствительность приборов.

Смешанные кристаллы $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) представляют собой твердые растворы KCSH и $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH) и являются перспективным материалом для оптических фильтров УФ диапазона, поскольку в них подавлено пропускание в видимой области спектра [11–13]. Структура кристаллов относится к пространственной группе $P2_1/c$ моноклинной сингонии [14]. В [15] были исследованы термическая устойчивость и микротвердость в секторах роста {110} и {001} кристаллов KCNSH и обнаружен аномальный характер зависимости этих свойств от состава кристаллов. Аномалии заключаются в наличии достаточно узких локальных максимумов свойств вблизи состава $x \approx 0.1$. К сожалению, объяснить их не удалось из-за недостатка структурных данных – в работе была исследована структура кристаллов только в секторе роста грани {110}.

Цель данной работы заключалась в попытке объяснить аномальный характер зависимости свойств кристаллов ряда $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ от состава на основе более детального исследования их термической устойчивости и кристаллической структуры. Как и все кристаллогидраты, кристаллы KCNSH склонны к потере воды при повышении температуры. При этом разрушается структура кристаллов, и они теряют прозрачность, поэтому термическая устойчивость является важной эксплуатационной характеристикой оптических фильтров, и возможность управления этим параметром представляет большой практический интерес. Для этого необходимо понимание природы аномального поведения этого свойства в ряду смешанных кристаллов KCNSH.

2. Методика эксперимента. Кристаллы KCNSH выращивали из растворов с соотношением массовых долей KCSH : KNSH = 0:1 (I); 1:4 (II); 1:2 (III); 1:1 (IV); 2:1 (V); 3.7:1 (VI),19:1 (VII),1:0 (VIII) (в скобках указаны номера соответствующих кристаллов). Кристаллы выращивались в кристал-

1)e-mail: labsol@yandex.ru

лизаторах объемом 0.5–1.8 л методом снижения температуры. В качестве исходного сырья использовались $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (Х.Ч.), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (Х.Ч.), K_2SO_4 (reagent grade). Нормальные скорости роста граней {110} находились в диапазоне 0.2–0.3 мм/сут, граней {001} 0.5–0.6 мм/сут.

Распределение Co и Ni в кристаллах определяли методом атомно-эмиссионного анализа на спектрометре Varian 720 ES. Из каждого сектора исследуемого кристалла вырезали стержень $\sim 3 \times 3$ мм вдоль направления роста, который разрезали на образцы длиной ~ 3 мм. Каждый образец растворяли в 10 мл деионизованной воды.

Для проведения рентгеноструктурного анализа образцам из секторов роста {110} и {001} путем обкатки придавали сферическую форму. Полный дифракционный эксперимент для шестнадцати монокристаллов KCNSH восьми составов из сектора роста двух граней был проведен при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur S производства фирмы Oxford Difffraction, оборудованном двухкоординатным CCD-детектором. Интегрирование дифракционных пиков, коррекция на фактор Лоренца и поляризацию излучения проведены в комплексе программ CrysAlis [16]. Структуры уточнены с помощью программы JANA 2006 [17] методом наименьших квадратов по квадрату структурной амплитуды (F_2) в полноматричном варианте.

Процесс дегидратации кристаллов KCNSH исследовали методами термогравиметрического анализа (ТГА). Измерения проводились на монокристаллических образцах весом 2–4 мг, полученных раскалыванием монокристалла (характерные размеры ~ 5 мм) и не содержащих исходной поверхности. Эксперименты проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 в интервале температур 300–500 K в потоке сухого аргона (70 мл/мин). Скорость изменения температуры составляла 5 K/мин. Температуру начала дегидратации T_{deg} определяли стандартным методом (пересечение касательных горизонтального и наклонного участков изменения массы образца). Измеряемые значения T_{deg} сильно зависят от соотношения объем/поверхность образцов, а также от скорости нагрева [10]. Так как эксперименты проводили в одинаковых условиях, а массы образцов были близки, полученные результаты могут быть корректно использованы для сравнительного анализа термической устойчивости кристаллов.

3. Результаты. Составы выращенных кристаллов приведены в табл. 1. Здесь и далее концентрацию Co в кристалле (c_{Co}) и в растворе (C_{Co}) будем характеризовать массовым отношением $[Co^{2+}]/([Co^{2+}] + [Ni^{2+}])$.

Таблица 1. Соотношение компонентов Co и Ni в кристаллах, мас. доли

Номер состава		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Сектор {110}	Co	0	0.075	0.110	0.228	0.378	0.537	0.862	1
	Ni	1	0.925	0.890	0.772	0.622	0.463	0.138	0
Сектор {001}	Co	0	0.046	0.077	0.150	0.275	0.437	0.800	1
	Ni	1	0.954	0.923	0.850	0.725	0.563	0.200	0

На рисунке 1 показана зависимость температуры начала дегидратации T_{deg} от массовой доли KCSH

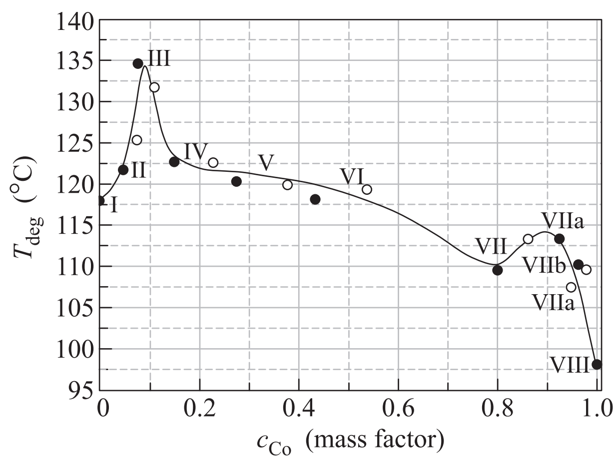

Рис. 1. Зависимость T_{deg} от содержания Co в кристалле (сектор {110} – светлые точки, сектор {001} – темные точки)

в кристалле. Для уточнения поведения данной зависимости вблизи 100 % KCSH были дополнительно выращены кристаллы из растворов с соотношением массовых долей KCSH : KNSH равным 39 : 1 (VIIa) и 99 : 1 (VIIb). Массовая доля Co в этих кристаллах составила, соответственно, 0.925 и 0.949 в секторах {001} и 0.963 и 0.978 в секторах {110}. На рисунке 1 видно, что помимо абсолютного максимума T_{deg} для кристаллов с содержанием Co около 10 %, который был ранее обнаружен в [15], существует также и локальный максимум при содержании Co около 90 %.

Заметим, что в [15] также были обнаружены максимумы микротвердости в секторах {001} и {110} при содержании Co 10–15 мас. % (рис. 2). Максимумы вблизи 100 % Co не были обнаружены, возможно, из-за слишком большого шага по концентрации.

На рисунке 3 представлены результаты селективного травления некоторых образцов водой. Наблюдались ямки преимущественно недислокационного характера, соответствующие включениям. Существу-

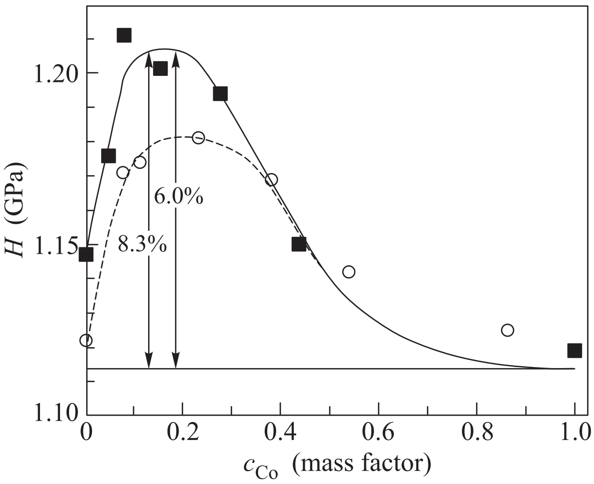

Рис. 2. Зависимость средней микротвердости от средней массовой доли Co, вошедшего в кристалл: для секторов роста граней {110} (светлые точки), {001} (темные точки) [15]

ет определенная корреляция между свойствами кристаллов и их дефектностью. Так, в кристаллах II и III (рис. 3a) дефекты практически отсутствуют, а самыми несовершенными из всех кристаллов оказались кристаллы VI (рис. 3b). В них наблюдалось большое количество видимых в оптическом микроскопе дефектов. Несколько менее дефектными были кристаллы V. Кристаллы IV и VII (рис. 3c) имели лишь отдельные включения.

Анализируя данные табл. 1, можно отметить, что концентрация c_{Co} неодинакова в секторах роста граней {110} и {001}, при этом разница в содержании Co между ними $\Delta c_{\text{Co}} = c_{\text{Co}\{110\}} - c_{\text{Co}\{001\}}$ изменяется в зависимости от состава раствора. Ранее в работе [15] для кристаллов KCNSH были экспериментально определены обобщенные термодинамические коэффициенты распределения для секторов роста граней {110} и {001}:

$$K = \frac{c_{\text{Ni}}/c_{\text{Co}}}{C_{\text{Ni}}/C_{\text{Co}}}, \tag{1}$$

где c_x – концентрация элемента x (x = Co, Ni) в кристалле, C_x – в растворе. Найденные значения составили: $K_{110} \approx 3.3 \pm 0.1$, $K_{001} \approx 5.3 \pm 0.2$. Учитывая, что сумма массовых долей Co и Ni равна 1 как в кристалле, так и в растворе, из (1) следует:

$$c_{\text{Co}} = C_{\text{Co}}(1/(K - C_{\text{Co}}(K-1)). \tag{2}$$

С учетом значений K_{110} и K_{001} разница состава секторов в зависимости от состава раствора равна:

$$\Delta c_{\text{Co}} = C_{\text{Co}}(1/(3.3-2.3C_{\text{Co}}) - (1/(5.3-4.3C_{\text{Co}})). \tag{3}$$

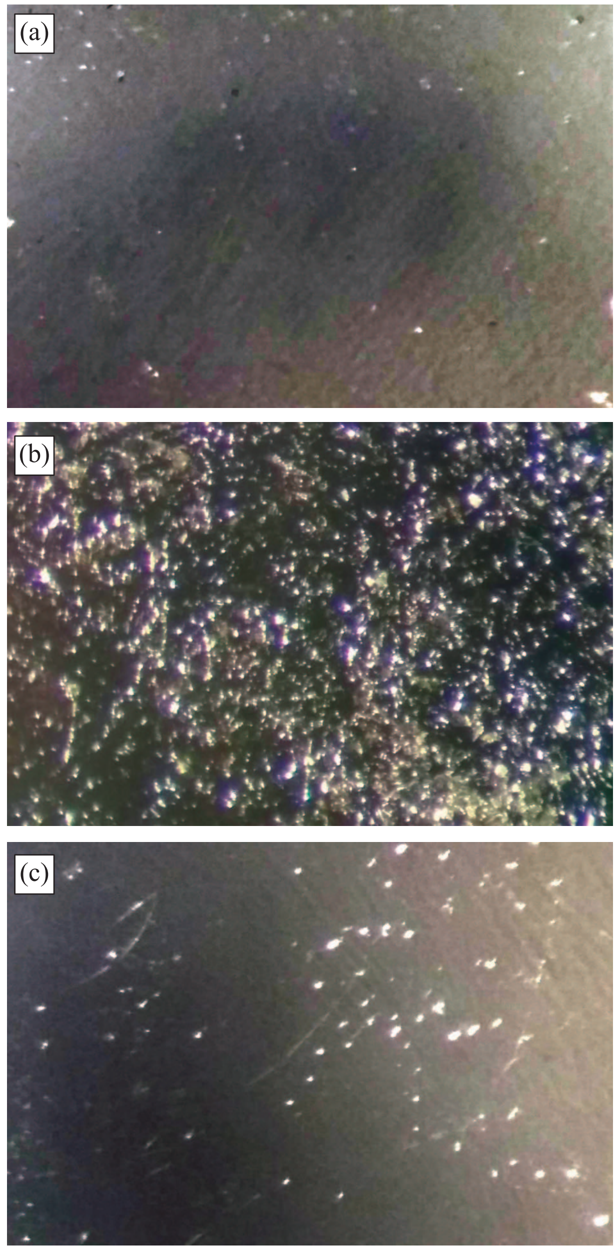

Рис. 3. (Цветной онлайн) Ямки травления в кристаллах III (a), VI (b), VII(c)

На рисунке 4 представлен график зависимости Δc_{Co} от C_{Co}, рассчитанный по формуле (3), а также экспериментальные данные, найденные из табл. 1. Согласие расчета с экспериментом говорит о том, что секториальная неоднородность в кристаллах KCNSH обусловлена главным образом термодинамическими факторами, которые определяются разницей коэффициентов распределения для разных секторов.

Как следует из рис. 4, величина Δc_{Co} минимальна для кристаллов II и III, а также VIIa и VIIb. Для кристаллов V и VI Δc_{Co} максимальна. Однако дан-

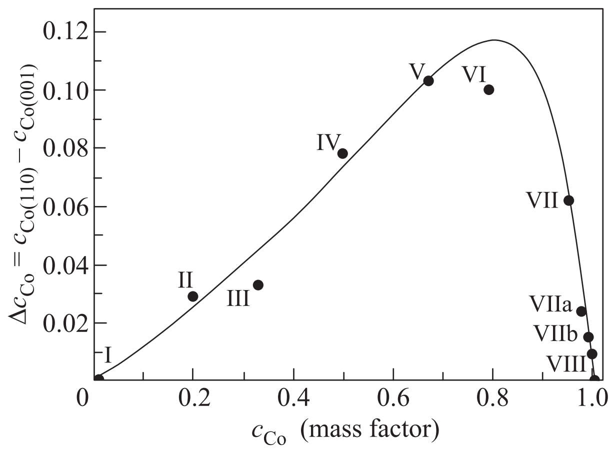

Рис.4. Разница концентраций Δc_{Co} в зависимости от концентрации Co в растворе: точки – эксперимент, линия – расчет на основании коэффициентов распределения K_{110} и K_{001}

ная зависимость не вполне точно объясняет наличие максимумов свойств именно для кристаллов III и VII-VIIa. Более точный ответ дают данные рентгеноструктурного анализа обоих секторов роста – {110} и {001}.

Основные кристаллографические параметры образцов, полученные в результате рентгеноструктурного анализа, приведены в табл. 2. На рисунке 5 приведены данные по объемам элементарной ячейки и разнице параметров решетки в секторах {110} и {001}.

Как видно на рис. 5a, объем элементарной ячейки в секторе роста {110} больше, чем в секторе {001}. Это согласуется с тем,что в сектор роста {001} входит меньше Co, чем в сектор {110} (табл. 1), а также коррелирует с величинами ионных радиусов катионов Ni^{2+} (0.69 Å) и Co^{2+} (0.74 Å). Однако для кристаллов II и III значения параметров элементарной ячейки и объема нарушают эту зависимость (табл. 2, рис. 5a), что говорит о более плотной по сравнению с другими составами структуре. Разрушение такой структуры энергетически более затратно.

Разный состав секторов одного и того же кристалла объясним структурными различиями соответствующих граней. Так, грань {001} имеет только 4 катионные позиции, а у {110} их 6, поэтому внедрение Co (как и других катионов) идет более активно в сектор роста грани {110} [15]. Однако, если бы изменение объема элементарной ячейки определялось исключительно вхождением Co, точки для обоих секторов на зависимости V от концентрации Co в кристалле лежали бы на одной кривой. Однако график на рис. 5a демонстрирует две отдельные зависимости

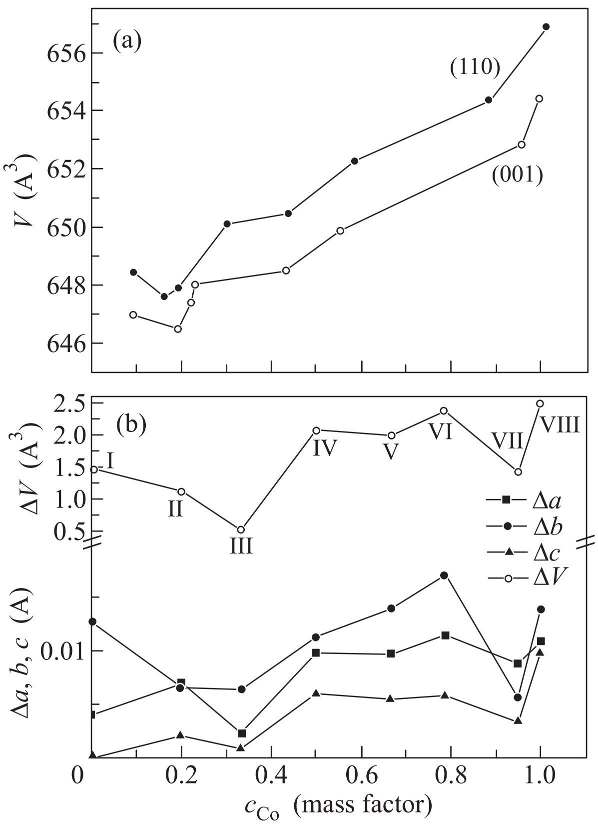

Рис. 5. (a) – Зависимость объема V элементарной ячейки от концентрации Co в кристалле для двух секторов роста. (b) – Разница параметров решетки Δa, Δb, Δc и объемов V элементарной ячейки в секторах роста {110} и {001} в зависимости от концентрации Co в растворе

для двух секторов роста. Такая особенность может быть объяснена только дополнительным, достаточно заметным влиянием примесей на параметры решетки, о чем, в частности, говорит и тот факт, что для крайних членов ряда (однокомпонентных кристаллов KNSH и KCSH) параметры и объемы элементарной ячейки также различаются в разных секторах роста. Действительно, наши измерения, например, для кристалла KNSH показали, что содержание доминирующих примесей весьма значительно: их концентрация в секторе {110} превышает концентрацию в секторе {001} и составляет, соответственно, Na – $2.9 \cdot 10^{-04}$ и $3.1 \cdot 10^{-05}$, Si – $9.8 \cdot 10^{-04}$ и $5.7 \cdot 10^{-04}$, Zn – $1.0 \cdot 10^{-01}$ и $7.7 \cdot 10^{-02}$ мас. %.

Графики на рис. 5b демонстрируют два минимума, соответствующие кристаллам III и VII, максимальная разница объемов наблюдается для кристаллов VI, что в целом коррелирует с наблюдаемой дефектностью кристаллов (рис. 3). При этом ход зависимости ΔV от C_{Co} на рис. 5b не согласуется с графиком секториальной неоднородности на рис. 4, но до-

Таблица 2. Кристаллографические характеристики соединений $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Измеряемые параметры	Номер состава / Сектор	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
a, Å	110	8.9929(3)	8.9927(1)	8.9908(9)	9.0072(1)	9.0103(7)	9.0213(7)	9.0387(7)	9.0536(7)
	001	8.9889(1)	8.9858(2)	8.9886(1)	8.9974(1)	9.0007(1)	9.0098(1)	9.0299(1)	9.0428(1)
b, Å	110	12.1812(4)	12.1699(2)	12.1752(12)	12.1835(2)	12.1840(13)	12.1909(12)	12.194(2)	12.2028(10)
	001	12.1685(1)	12.1634(2)	12.1688(2)	12.1722(1)	12.1701(1)	12.1738(1)	12.1834(2)	12.1889(1)
c, Å	110	6.1299(3)	6.1266(5)	6.1278(8)	6.1327(1)	6.1336(6)	6.1383(13)	6.1449(7)	6.1520(9)
	001	6.1257(1)	6.1246(1)	6.1270(1)	6.1267(1)	6.1282(1)	6.1325(1)	6.1391(1)	6.1421(1)
β, град	110	105.055(2)	105.010(3)	105.005(1)	104.992(1)	104.971(4)	104.940(1)	104.823(9)	104.870(3)
	001	105.075(1)	105.033(1)	104.984(1)	105.032(1)	104.970(1)	104.938(1)	104.905(1)	104.839(1)
V, Å	110	648.447(12)	647.619(11)	647.906(13)	650.096(12)	650.483(11)	652.270(10)	654.260(14)	656.901(11)
	001	646.98(1)	646.50(2)	647.39(2)	648.02(1)	648.50(1)	649.90(1)	652.84(2)	654.42(1)

вольно хорошо соответствует графикам зависимости свойств от состава кристаллов, в особенности более детальному графику на рис. 1. Это говорит о том,что именно разница параметров решетки, а не различное содержание Co в разных секторах оказывает решающее влияние на аномалии свойств в кристаллах KCNSH.

В [11] было обнаружено,что наиболее сильным источником упругих напряжений в кристаллах KCNSH являются секториальные границы. В [12, 18] показано,что наличие неоднородного поля упругих деформаций в кристалле приводит к образованию включений и дислокаций. Это объясняет корреляцию между разницей параметров решетки в разных секторах и общей дефектностью кристалла, и связь с изменением их свойств. В [19] на примере кристалла гексагидрата сульфата никеля показано, что повышение его дефектности ускоряет процесс дегидратации. Также увеличение числа включений и дислокаций должно приводить к понижению микротвердости кристалла. Поэтому положение минимумов на рис. 5b точно соответствует положению максимумов на кривых зависимостей свойств от состава кристалла (рис. 1, 2).

Аномальный ход зависимостей (наличие минимумов) на рис. 5a, b в рамках данной работы достоверно объяснить невозможно. Скорее всего, это связано с какой-то перестройкой структуры кристаллов. Наиболее разумными кажутся предположения об образовании комплексов точечных дефектов типа межузельный атом – вакансия, либо частичное упорядочение твердого раствора. Этот вопрос требует дополнительных исследований. Однако в любом случае можно уверенно утверждать, что наблюдаемые аномалии свойств смешанных кристаллов KCNSH структурно обусловлены. Можно ожидать повышения термической устойчивости смешанных кристаллов KCNSH при снижении уровня внутренних напряжений и повышении их структурного совершенства.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ # 15-12-00030, рентгеноструктурный анализ кристаллов KCNSH выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

1. H. Youping, S. Genbo, Y. Xianchun, and L. Zhengdong, J. Cryst. Growth. **169**, 193 (1996).
2. В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, А. Э. Волошин, Л. В. Соболева, А. Б. Васильев, Б. В. Мчедлишвили, Кристаллография **50**, 937 (2005).
3. В. М. Масалов, А. А. Жохов, В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, А. Э. Волошин, Г. А. Емельченко, Кристаллография **60**, 981 (2015).
4. H. Youping, C. Jianrong, S. Genbo, Z. Xinxin, L. Guohui, and J. Rihong, J. Cryst. Growth. **233**, 809 (2001).
5. S. Genbo, X. Zhuang, H. Youping, and L. Zhengdong, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 2652 (2002).
6. S. Genbo, Z. Xinxin, and H. Youping, China Patent # 1407143 (2002).
7. Е. Б. Руднева, В. Л. Маноменова, Л. Ф. Малахова, А. Э. Волошин, Т. Н. Смирнова, Кристаллография **51**, 372 (2006).
8. В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, Л. Ф. Малахова, А. Э. Волошин, Т. Н. Смирнова, Кристаллография **52**, 949 (2007).
9. Н. А. Дятлова, В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, В. В. Гребенев, А. Э. Волошин, Кристаллография **58**, 737 (2013).
10. В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, А. Э. Волошин, Успехи химии **85**, 585 (2016).
11. Н. А. Васильева, М. С. Григорьева, В. В. Гребенев, А. Э. Волошин, Кристаллография **58**, 630 (2013).

12. М. С. Григорьева, Н. А. Васильева, В. В. Артемов, А. Э. Волошин, Кристаллография **59**, 316 (2014).
13. A. E. Voloshin, V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, N. A. Vasilyeva, V. M. Masalov, A. A. Zhokhov, and G. A. Emelchenko, J. Cryst. Growth **500**, 98 (2018) .
14. Н. А. Васильева, Н. И. Сорокина, А. М. Антипин, И. А. Верин, А. Э. Волошин, Письма в ЖЭТФ **102**, 502 (2015).
15. Е. Б. Руднева, В. Л. Маномeнова, М. В. Колдаева, Н. И. Сорокина, А. Э. Волошин, В. В. Гребенев, И. А. Верин, М. С. Лясникова, В. М. Масалов, А. А. Жохов, Г. А. Емельченко, Кристаллография **62**, 937 (2017).
16. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42, release 29-05-2009 CrysAlis171.
17. V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus, Z. Kristallogr. **229**(5), 345 (2014).
18. В. В. Гребенев, М. С. Григорьева, А. Э. Волошин, Кристаллография **55**, 940 (2010).
19. J. Thomas and G. Renshaw, J. Chem. Soc. (A) **7**, 2756 (1969).