

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

Васильева Наталья Андреевна

УДК 548.5

**РОСТ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ
КРИСТАЛЛОВ $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ И ОПТИЧЕСКИЕ
ЭЛЕМЕНТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 1.3.20 (01.04.18) – кристаллография, физика кристаллов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
А.Э. Волошин

Москва

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	17
1.1 Кристаллы для оптических фильтров УФ-С диапазона	17
1.1.1 Кристалл α -NiSO ₄ ·6H ₂ O	17
1.1.2 Кристаллы солей Туттона K ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O, (NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O, Rb ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O, Cs ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O и K ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	19
1.1.3 Смешанные кристаллы солей Туттона	24
1.2 Проблемы выращивания смешанных кристаллов из водных растворов	36
1.2.1 Особенности взаимодействия фаз в многокомпонентных системах	36
1.2.2 Механизм и морфологический эффект реакции изоморфного замещения	41
1.2.3 Квазиравновесное состояние в системе кристалл – раствор	44
1.3 Образование дефектов при росте смешанных кристаллов из водных растворов	45
1.3.1 Общие закономерности образования дефектов в кристаллах, выращиваемых из низкотемпературных растворов	45
1.3.2 Образование включений и их роль в релаксации упругих напряжений при росте кристаллов из растворов	52
1.3.3 Аномалии свойств смешанных кристаллов	58
1.3.4 Мозаичная микронеоднородность смешанных кристаллов	61
1.4 Особенности исследования оптических свойств и температуры начала дегидратации кристаллов солей Туттона и α -NSH	62
1.4.1 Влияние дефектов и примесей в кристаллах солей Туттона и α -NiSO ₄ ·6H ₂ O на их оптические спектры	62
1.4.2 Особенности определения температуры начала дегидратации кристаллов солей Туттона	65
Выводы к Главе 1 и постановка задачи	68
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ВЫРАЩИВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ KCNSH	71

2.1 Построение изотерм совместной растворимости $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в воде	71
2.2 Приготовление растворов	72
2.3 Методика выращивания кристаллов из водных растворов методом снижения температуры на открытой платформе	73
2.4 Рентгеноструктурный анализ кристаллов	74
2.5 Рентгеновская топография	75
2.6 Исследование спектров пропускания	76
2.7 Термогравиметрический анализ	76
2.8 Атомно-эмиссионный анализ	77
2.9 Лазерная интерферометрия <i>in situ</i>	78
ГЛАВА 3 ПЕРВИЧНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KCNSH, ОСОБЕННОСТИ ИХ РОСТА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ	81
3.1 Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - H_2O$	82
3.2 Построение диаграммы фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$	87
3.2.1 Методика изучения фазовых равновесий.....	87
3.2.2 Диаграмма фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$	88
3.3 Рост смешанных кристаллов KCNSH на открытой платформе методом снижения температуры раствора.....	91
3.4 Рентгеноструктурный анализ смешанных кристаллов KCNSH.....	93
3.5 Исследование кинетики роста кристаллов KCNSH	96
3.6 Оптические характеристики ограненных кристаллов KCNSH и их термическая устойчивость	99
3.7 Исследование структурного совершенства кристаллов KCNSH, выращенных методом снижения температуры раствора.....	100
Выводы к главе 3	102
ГЛАВА 4 СЕКТОРИАЛЬНАЯ И ЗОНАРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ KCNSH.....	104
4.1 Секториальная неоднородность смешанных кристаллов KCNSH ..	104

4.2	Рост профилированных смешанных кристаллов KCNSH в цилиндрических формообразователях.....	107
4.3	Структурное совершенство и оптические спектры пропускания профилированных кристаллов KCNSH	109
4.4	Исследование зонарной неоднородности профилированных кристаллов KCNSH	115
4.5	Расчет подпитки для снижения зонарной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH	118
4.6	Выращивание смешанных кристаллов KCNSH методом температурного перепада	129
4.7	Исследование структурного совершенства кристаллов KCNSH, выращенных методом температурного перепада с постоянной подпиткой раствора	131
4.8	Характеристики оптических фильтров из кристаллов KCNSH. Выбор оптимального состава	135
	Выводы к главе 4.....	140
	ГЛАВА 5 ОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ РОСТЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ KCNSH И МОЗАИЧНАЯ МИКРОНЕДНОРОДНОСТЬ.....	143
5.1	Методика исследования мозаичной микронеоднородности кристаллов KCNSH методом энергодисперсионного анализа	144
5.2	Явление мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах KCNSH	145
5.3	Обменные процессы на поверхности кристалла KCNSH как возможная причина образования мозаичной неоднородности	146
5.4	Интерферометрические исследования обменных процессов при росте смешанных кристаллов KCNSH	149
5.4.1	Методика экспериментов	149
5.4.2	Интерферометрическое исследование обменных процессов в неподвижном растворе	149
5.4.3	Интерферометрическое исследование влияния нестационарности потока на морфологию грани (110) кристалла KCNSH	153
5.4.4	Анализ результатов интерферометрических наблюдений обменных процессов	158

5.5 Влияние переохлаждения раствора на формирование мозаичной микронеоднородности в кристаллах KCNSH	161
Выводы к главе 5	164
ГЛАВА 6 ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ НА ОДНОРОДНОСТЬ состава КРИСТАЛЛОВ KCNSH	165
6.1 Характеризация радиальной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH	165
6.2 Моделирование гидродинамики и массопереноса в зависимости от скорости потока и способа подачи раствора в формообразователь с растущим кристаллом	167
6.3 Исследование радиальной неоднородности кристаллов KCNSH, полученных при разных условиях подачи раствора.....	179
Выводы к главе 6	182
ГЛАВА 7 ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ KCNSH	184
7.1 Методика исследования микротвердости и трещиностойкости образцов.....	184
7.2 Изучение микротвердости и трещиностойкости кристаллов KCNSH, полученных в различных условиях	186
7.3 Подбор оптимальных условий роста для получения высокосовершенных кристаллов KCNSH, пригодных для использования в качестве оптических фильтров	188
7.4 Характеристики оптических элементов, изготовленных из кристаллов KCNSH	192
Выводы к главе 7	195
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	196
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	199
Список научных работ Васильевой Н.А. по теме диссертации	214

Список сокращений

α -NSH	α -гексагидрат сульфата никеля, α -NiSO ₄ ·6H ₂ O
KCNSH	гексагидрат сульфата калия-кобальта-никеля K ₂ Ni _x Co _{1-x} (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
KCSH	гексагидрат сульфата калия-кобальта, K ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
KNSH	гексагидрат сульфата калия-никеля, K ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
ANSH	гексагидрат сульфата аммония-никеля, (NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
ACSH	гексагидрат сульфата аммония-кобальта, (NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
RNSH	гексагидрат сульфата рубидия-никеля, Rb ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
CNSH	гексагидрат сульфата цезия-никеля, Cs ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
ACNSH	гексагидрат сульфата аммония-кобальта-никеля, (NH ₄) ₂ Ni _x Co _(1-x) (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
ВКЧД	время-координатно-чувствительный детектор
МФТ	монофотонная технология
СУКРУС	система управления кристаллизационной установкой, одноканальный термоконтроллер
РФА	рентгенофазовый анализ
ТГА	термогравиметрический анализ
T _{дег}	температура начала дегидратации
АСМ	атомно-силовая микроскопия
КАР	бифталат калия, C ₈ H ₅ KO ₄
RbAP	бифталат рубидия, C ₈ H ₅ RbO ₄
KDP	дигидрофосфат калия KN ₂ PO ₄
ADP	дигидрофосфат аммония NH ₄ H ₂ PO ₄

ВВЕДЕНИЕ

Преимуществом УФ-С диапазона для использования в дистанционной диагностической аппаратуре является исключительно низкий уровень фоновых помех вследствие практически полного подавления солнечной радиации в этой области спектра озоновым слоем Земли. Технология регистрации излучения с длинами волн 250-280 нм получила название «солнечно-слепой», и интенсивно развивается в мире. Приборы солнечно-слепой технологии используются, главным образом, для обнаружения источников электрического коронного разряда и пламени.

В предельном по физическим возможностям варианте, когда шумоподавление приближается к уровню 10^{-18} Вт/см² при пропускании в рабочем диапазоне на уровне от 20 до 70 %, становится возможной регистрация единичных фотонов, а также измерение их пространственных и временных характеристик [1, 2]. В качестве регистрирующего устройства в этих приборах используется время-координатно-чувствительный детектор (ВКЧД) на основе микроканальных пластин, позволяющий одновременно считывать координату и время прихода отдельного фотона [3]. Такая технология обработки оптических сигналов получила название «монофотонной» (МФТ).

Монофотонная технология является новой быстро развивающейся областью информационных технологий и позволяет с новых позиций подойти к развитию ряда высокотехнологичных областей, таких как авиация, космос, химическая промышленность, транспортировка энергии, экология, геологоразведка, медицина. Например, МФТ-система дистанционного мониторинга линий электропередачи обеспечивает не только дистанционную регистрацию тока утечки, но и позволяет проводить детальную количественную диагностику оборудования [1, 4]. На базе МФТ разработаны системы мониторинга промышленной инфраструктуры [5], ультрафиолетовые локаторы [6], системы автоматической посадки и предотвращения

столкновений самолетов [7, 8], системы обнаружения лесных пожаров и их прицельного тушения с воздуха [8-11].

Принципиально необходимым элементом таких приборов является эффективный зонный фильтр, прозрачный в области 250-280 нм и непрозрачный в других диапазонах. Именно зонная фильтрация позволяет поддерживать высокое соотношение сигнал/шум (до 10^8 раз), обеспечивая уникальную чувствительность аппаратуры. В настоящее время в качестве оптических фильтров в приборах солнечно-слепой технологии успешно применяются кристаллы гексагидратов сульфатов кобальта и никеля. Это кристалл α -гексагидрата сульфата никеля $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-NSH}$) и кристаллы сульфосолей Туттона (химическая формула: $\text{M}_2^{1+}\text{M}^{2+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где M^{1+} - щелочной металл или аммоний, M^{2+} - двухвалентный металл- Co^{2+} , Ni^{2+}).

Улучшение характеристик монофотонных приборов обеспечивается, главным образом, за счет повышения эффективности фильтрации сигнала и шумоподавления. Это достигается путем увеличения пропускания в рабочей и/или увеличения поглощения в нерабочих областях спектра. Традиционно используемые для оптических фильтров УФ диапазона кристаллы гексагидратов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта имеют паразитные полосы пропускания в видимой области спектра в окрестностях $\lambda = 490$ и $\lambda = 710$ нм соответственно, что существенно снижает эффективность фильтрации излучения. Для их подавления ранее был разработан двухкристальный оптический фильтр, состоящий из никелевого и кобальтового кристаллов [12]. Эти кристаллы имеют общую область пропускания в интервале 250 - 290 нм и при этом эффективно поглощают паразитные пики пропускания друг друга. Однако из-за наличия двух лишних поверхностей до 20 % интенсивности излучения в рабочей области спектра теряется на отражение.

Более эффективным решением представляется создание оптического фильтра на основе смешанного кристалла (твердого раствора) солей никеля и кобальта, где шестиводные комплексы ионов никеля и кобальта будут взаимно

подавлять паразитные полосы пропускания. При этом два оптических элемента заменяются одним, что позволит избежать потерь на отражение на «лишних» поверхностях оптических элементов. Это позволит повысить чувствительность приборов и их дальное действие, а также снизить массогабаритные характеристики.

В качестве исследуемых объектов в работе были выбраны смешанные кристаллы $K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) – твердые растворы $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCSH) и $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH).

Целью исследования являлась разработка методов выращивания кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ высокого оптического качества и создание на их основе оптических фильтров УФ-С диапазона.

Для достижения цели работы были поставлены и последовательно решены **следующие задачи**, направленные на установление связей между составом, реальной структурой, свойствами и условиями выращивания кристаллов KCNSH:

- исследовать фазовые равновесия в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ и определить условия кристаллизации KCNSH;
- определить основные типы дефектов структуры кристаллов KCNSH и установить их влияние на функциональные свойства кристаллов;
- изучить механизмы и условия образования дефектов структуры кристаллов KCNSH;
- найти условия, необходимые для выращивания кристаллов KCNSH высокого структурного совершенства;
- изготовить из кристаллов KCNSH оптические элементы и сравнить их характеристики с известными образцами оптических фильтров УФ-С диапазона.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые определены параметры фазовых равновесий (температура, составы фаз) в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$:

определены изотермы и политермы совместной растворимости изоморфных компонентов KCSH и KNSH, установлена зависимость состава кристалла KCNSH от состава раствора, построена диаграмма фазовых равновесий при температуре 40 °С.

2. Впервые методом лазерной интерферометрии *in situ* исследована кинетика роста кристаллов KCNSH и определены кинетические коэффициенты ступеней на грани {001}.

3. Впервые установлены общие характеристики реальной структуры кристаллов KCNSH в зависимости от их состава и условий роста:

- секториальная неоднородность - до 11 масс.%;
- зонарная неоднородность - до 8 масс.%;
- радиальная неоднородность – до 4,4 масс.%;
- мозаичная микрон неоднородность – до 2,7 масс. %;
- плотность дислокаций – от единиц до 10^5 см^{-2} в зависимости от разницы составов затравки и кристалла.

4. Впервые показано, что мозаичная неоднородность в монокристаллах KCNSH является следствием обменных процессов между кристаллом и раствором, которые могут возникать вследствие нестабильности состава раствора и скорости его течения, обнаружена зависимость величины мозаичной неоднородности от переохлаждения раствора и найдены условия ее устранения.

5. Впервые определены следующие физические зависимости и свойства кристаллов KCNSH:

- параметры кристаллической структуры в зависимости от состава кристаллов;
- оптические спектры пропускания в интервале длин волн 200÷900 нм в зависимости от состава кристаллов и условий выращивания;
- значения микротвердости и трещиностойкости кристаллов в зависимости от условий выращивания.

6. Впервые предложен и реализован комплекс мер, обеспечивающий получение смешанных кристаллов KCNSH высокого структурного совершенства, включающий:

- использование затравки, эквивалентной по составу растущему кристаллу, для снижения плотности включений и дислокаций;
- рост кристаллов в формообразователе для устранения секториальной неоднородности;
- подпитку раствора по специальному закону для уменьшения зонарной неоднородности;
- создание переохлаждения, необходимого для подавления обменных процессов и устранения мозаичной неоднородности;
- создание закрученного потока в формообразователе для снижения радиальной неоднородности.

7. Впервые определены условия (составы растворов и режимы их предкристаллизационной подготовки, температурные режимы роста кристаллов, значения начального переохлаждения, скорости и способ перемешивания раствора), позволяющие выращивать кристаллы KCNSH высокого структурного совершенства и с высоким коэффициентом оптического пропускания в солнечно-слепой области спектра.

8. Впервые получены крупные (диаметром до 32 мм) оптически совершенные смешанные кристаллы KCNSH и показана возможность их эффективного применения в качестве оптического фильтра в составе солнечно-слепого объектива.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Общие принципы создания оптических фильтров УФ-С диапазона на основе смешанных кристаллов KCNSH, включающие:

- подавление полос пропускания с максимумами $\lambda=490$ нм и $\lambda=710$ нм при одновременном введении в решетку кристалла ионов Ni^{2+} и Co^{2+} ;

- повышение пропускания в интервале длин волн 250-280 нм при подавлении неоднородностей состава смешанных кристаллов KCNSH.

2. Установленная связь между составом кристаллов KCNSH, условиями их выращивания, элементами реальной структуры и физическими свойствами, выраженная в зависимостях:

- структурных характеристик кристаллов от их состава;

- реальной структуры кристаллов от применяемых методов (снижение температуры, температурный перепад), способов (рост в формообразователе, постоянная подпитка раствора, создание закрученного потока в формообразователе) и условий их выращивания (состав раствора, переохлаждение, скорость течения раствора);

- оптических спектров пропускания от состава кристаллов и их структурного совершенства;

- трещиностойкости кристаллов от их радиальной неоднородности.

3. Методологические основы получения смешанных кристаллов KCNSH высокого структурного совершенства для эффективных оптических фильтров УФ-С диапазона, включающие:

- определение условий кристаллизации соединения KCNSH на основе изучения фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ и кинетики роста;

- характеризацию элементов реальной структуры кристаллов KCNSH в зависимости от их состава и условий роста;

- применение комплекса мер, направленных на подавление секториальной, зонарной, радиальной и мозаичной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH, включая использование затравки, эквивалентной по составу растущему кристаллу, рост кристаллов в формообразователе, подпитку раствора по специальному закону, создание переохлаждения, необходимого для подавления обменных процессов, создание закрученного потока в формообразователе;

- изучение оптических спектров пропускания и трещиностойкости кристаллов.

4. Создание оптических фильтров УФ диапазона на основе кристаллов KCNSH, включая:

- выбор оптимального состава кристалла по совокупности параметров функциональности и технологичности;

- выбор условий выращивания кристаллов KCNSH диаметром 25-32 мм с максимальным пропусканием в интервале длин волн 250÷280 нм не ниже $0,85 \text{ см}^{-1}$ и сопоставимых по механическим свойствам с кристаллами KNSH и KCSH;

- оценку сравнительной эффективности оптических фильтров из кристаллов KCNSH по отношению к эталонному фильтру из кристалла α -NSH.

Практическая значимость работы.

1. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 40 °С может быть использована для определения условий кристаллизации других соединений.

2. На основе кристаллов KCNSH созданы оптические фильтры УФ-С диапазона с наилучшими на сегодняшний день параметрами фильтрации, которые могут быть использованы как в составе УФ-С детектора «Корона», производимого АО НТЦ «Реагент», так и в составе новых УФ-С детекторов с улучшенными техническими характеристиками.

3. Разработанные методологические основы выращивания смешанных кристаллов KCNSH могут быть использованы для создания функциональных элементов на основе других смешанных кристаллов, что выводит значимость полученных результатов за рамки достижения конкретных поставленных целей.

Актуальность диссертационной работы определяется сохранением и усилением тренда на развитие монофотонных технологий и подтверждается тем, что проведенные исследования были поддержаны:

- грантом РФФИ 10-02-01303-а «Композиционная мозаичность смешанных кристаллов при росте из растворов: природа и структурные особенности» (2010 – 2012);

- грантом РФФИ 11-02-13107-офи-м-2011-РЖД «Ультрафиолетовый монофотонный сенсор и сигнатурный мониторинг тяговых подстанций на железнодорожном транспорте на его основе» (2011 – 2012);

- грантом РНФ (с продолжением) № 15-12-00030: "Разработка высокоэффективных солнечно-слепых оптических фильтров на основе смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и метода их получения" (2015 – 2019).

Личный вклад автора

При личном участии автора выполнены следующие этапы работы:

- исследование фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ и кинетики роста кристаллов KCNSH;

- экспериментальные исследования кристаллической и реальной структуры, физических свойств кристаллов KCNSH;

- исследование механизмов и условий формирования секториальной, зонарной, мозаичной и радиальной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH;

- исследование влияния состава и условий роста кристаллов KCNSH на их реальную структуру и некоторые свойства;

- разработка комплекса мер, направленного на подавление секториальной, зонарной, радиальной и мозаичной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH;

- разработка методик выращивания кристаллов KCNSH;

- характеристика и оценка эффективности оптических фильтров УФ-С диапазона на основе смешанных кристаллов KCNSH.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на Конференции стран СНГ по росту кристаллов, Украина, Харьков, 2012; III Международной конференции “Кристаллогенезис и минералогия”, Новосибирск, 2013; Шестом и седьмом международном научном семинаре и Четвертой и Пятой международной молодежной научной школы-семинара, Великий Новгород, 2013 и 2015; 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Montreal, Canada 2014; XXXIII научных чтениях имени академика Николая Васильевича Белова, Нижний Новгород, 2014; XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», Иваново, 2015; The 18th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy, ICCGE-18, Nagoya, Japan, 2016; Первом Кристаллографическом конгрессе "От конвергенции наук к природоподобным технологиям", Москва, 2016; Кластере конференций 2018 и 2021, Суздаль, 2018 и Иваново, 2021; Восьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, 2019; International conference mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films, Санкт-Петербург, 2019; VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодёжи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2020, Конкурсе научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в 2018 г. (премия им. Б.К. Вайнштейна).

Публикации

Основные результаты опубликованы в 14 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, 17 тезисах конференций и 1 патенте.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы. Общий объем работы 219 страниц. Диссертация содержит 121 рисунок и 26 таблиц. Список цитируемой литературы включает 139 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Кристаллы для оптических фильтров УФ-С диапазона

1.1.1 Кристалл α -NiSO₄·6H₂O

Кристалл α -NSH насыщенного сине-зеленого цвета относится к тетрагональной сингонии и имеет пространственную группу $R4_12_12$; параметры элементарной ячейки: $a=b=6,780 \text{ \AA}$, $c=18,285 \text{ \AA}$, $Z=4$ (число формульных единиц) [13-15]. Структуру α -NSH образуют слои, состоящие из октаэдров $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и тетраэдров $[\text{SO}_4]^{2-}$, перпендикулярные оси c . Каждый октаэдр $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ соединен водородными связями с четырьмя сульфатными группами, лежащими в той же плоскости (001), и двумя $[\text{SO}_4]^{2-}$, расположенными в верхнем и нижнем слое. Слои формируются таким образом, что координационные полиэдры $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ группируются вокруг оси 4_1 , а сульфатные группы следующего слоя располагаются над ними вдоль $[001]$, чередование происходит каждые $c/2$ (рисунок 1.1).

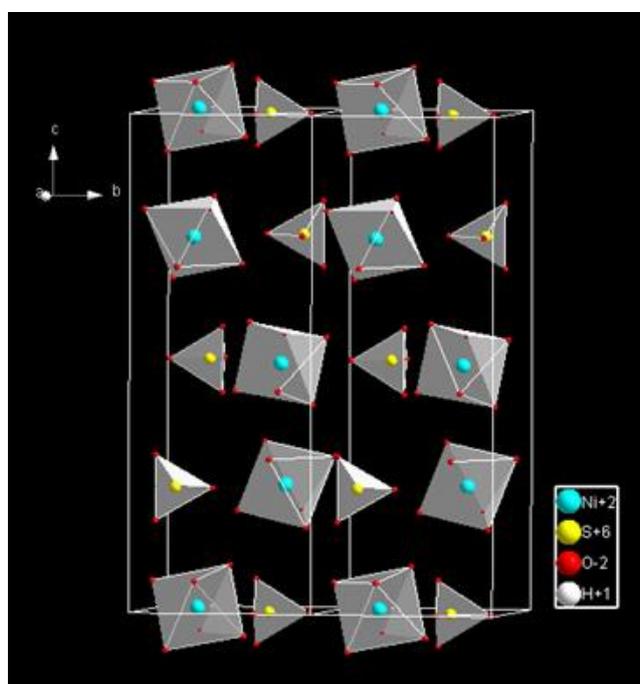


Рисунок 1.1 – Проекция полиэдров $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{SO}_4]^{2-}$ на плоскость (100) в структуре α -NSH [14]

Оптический спектр поглощения кристалла α -NSH определяется присутствием в его структуре никелевого октаэдра $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [13, 16-19]. Ион Ni^{2+} в октаэдрическом окружении шести молекул воды обладает электронной конфигурацией d^8 . В этом комплексе есть по одному неспаренному электрону на двух σ -орбиталях. Электронной конфигурации d^8 в октаэдрическом поле принадлежат четыре триплета, переходы между которыми могут давать три широкие полосы в спектре поглощения (${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2 (t_2^5, e^3)$, ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1 (t_2^5, e^3)$, ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1 (t_2^4, e^4)$). Также в спектре поглощения может наблюдаться узкая линия, соответствующая переходу между термами с конфигурацией $t_2^n e^{8-n}$, ${}^3\text{A}_2(t_2^6, e^2) \rightarrow {}^1\text{E} (t_2^6, e^2)$ [17]. В таблице 1.1 приведены теоретические и экспериментальные частоты поглощения соединений, содержащих ион Ni^{2+} в октаэдрическом окружении, и соответствующие им переходы.

Таблица 1.1 – Положение полос поглощения в спектре иона Ni^{2+} в октаэдрическом окружении и соответствующие им переходы [18-19]

Переход	Расчетные значения ν , cm^{-1}	Экспериментальные значения ν , cm^{-1} (λ , нм)	
	[18]	[18]	[19]
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2 (t_2^5, e^3)$	8500	8500 (1176)	8695 (1150)
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^1\text{E} (t_2^6, e^2)$	13900	14120 (708)	14005 (714)
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1 (t_2^5, e^3)$	14150	15300 (654)	15408 (649)
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1 (t_2^4, e^4)$	25150	25900 (386)	25000 (390)

Кристалл α -NSH успешно применяется в качестве оптического фильтра УФ-С диапазона и в литературе можно найти достаточно много данных о его росте, структуре и свойствах [13-16, 20-24]. В частности, был запатентован новый метод роста профилированных кристаллов α -NSH, позволяющий сразу получать круглые заготовки оптических элементов необходимого диаметра

[23]. В работе [24] был предложен скоростной метод роста кристаллов α -NSH, позволяющий получить кристаллы размерами $120 \times 120 \times 65$ мм³ (рисунок 1.2).

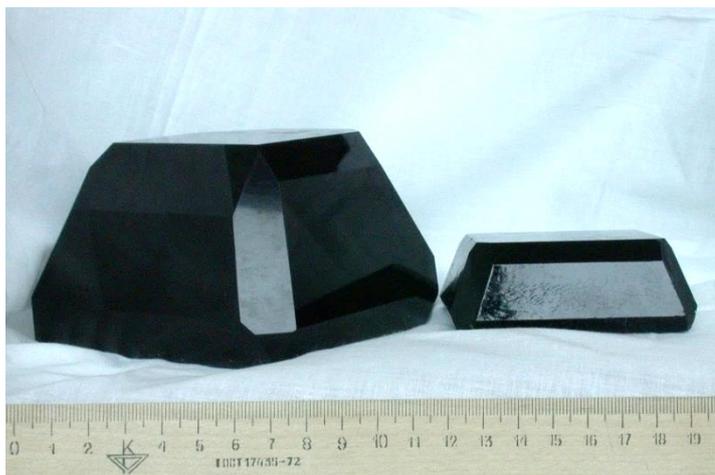


Рисунок 1.2 – Кристаллы α -NSH, полученные скоростным методом роста [24]

Достоинством оптического элемента на основе кристалла α -NSH являются его спектральные характеристики с пропусканием на длине волны 240 нм 86 %. Вместе с этим данный кристалл имеет серьезный недостаток, ограничивающий область его применения: низкую температуру разложения (температура начала дегидратации) $T_{\text{дег.}} = 79$ °С [25].

1.1.2 Кристаллы солей Туттона $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Альтернативой кристаллу α -NSH в качестве фильтра УФ-С диапазона являются кристаллы солей Туттона с общей химической формулой $M_1^{1+}M_2^{2+}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (в качестве металла M_1 могут выступать NH_4 , K, Rb, Cs, а в качестве M_2 - Ni, Co). В этих соединениях, также, как и в α -гексагидрате сульфата никеля, ионы кобальта и никеля находятся в октаэдрическом окружении шести молекул воды, что объясняет их полосчатый спектр пропускания в интервале длин волн от 200 до 1100 нм [13, 16, 26].

Среди этих соединений наиболее известными материалами для УФ фильтров являются кристаллы гексагидратов сульфатов калия-никеля

$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH) [26-28], аммония-никеля $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ANSH) [29, 30], рубидия-никеля $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (RNSH) [31, 32], цезия-никеля $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (CNSH) [33] и калия-кобальта $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCSH) [34].

Кристаллы солей Туттона изоструктурны и принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$. Структура их такова, что каждый ион Ni^{2+} (или Co^{2+}) окружен шестью молекулами воды, образуя, таким образом, искаженный октаэдр $Ni(H_2O)_6^{2+}$ (или $Co(H_2O)_6^{2+}$). Анионы SO_4^{2-} образуют правильные тетраэдры, которые соединяются с октаэдрами $Ni(H_2O)_6^{2+}$ (или $Co(H_2O)_6^{2+}$) водородными связями $O-H \cdots O$. Таким образом, октаэдры комплексных катионов $[Ni^{2+} \cdot 6H_2O]$ ($[Co^{2+} \cdot 6H_2O]$) и связанные с ними водородными связями тетраэдры $[SO_4^{2-}]$ составляют каркас. Ионы K^+ (или $(NH_4)^+$) располагаются внутри этого каркаса. На рисунке 1.3 представлена проекция структуры кристалла KNSH на плоскость (001).

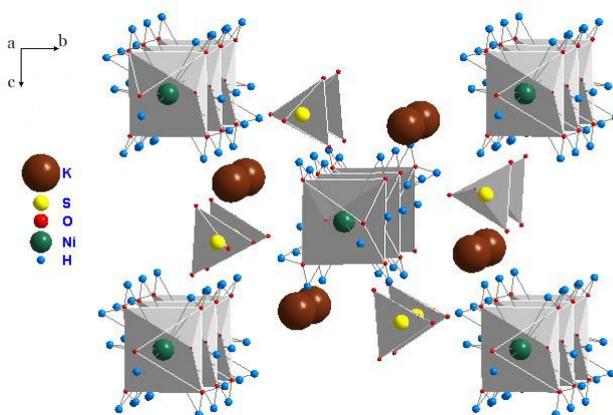


Рисунок 1.3 - Проекция кристаллической структуры KNSH на плоскость (001) [28]

Габитус кристаллов солей Туттона представлен на рисунке 1.4. Ось симметрии второго порядка совпадает с направлением $\langle 010 \rangle$, перпендикулярно ей находится плоскость симметрии (010). Габитус кристалла характеризуется наличием ромбических призм $\{110\}$, $\{011\}$ и $\{211\}$, четырёх пинакоидов $\{001\}$, $\{100\}$, $\{201\}$ и $\{010\}$ (присутствует реже и на рисунке не показан).

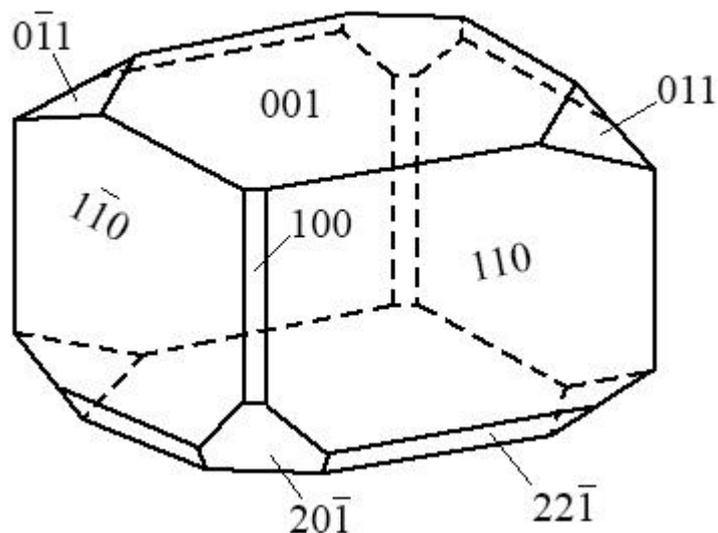


Рисунок 1.4 - Габитус кристаллов солей Туттона $M_1^{1+}M_2^{2+}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [35]

Оптические спектры поглощения кристаллов никелевых солей Туттона схожи со спектром поглощения кристалла α -NSH, поскольку также определяются наличием никелевого иона с d^8 – конфигурацией в октаэдрическом окружении молекулами воды. В работе [26] в диапазоне 250-1000 нм исследованы спектры поглощения кристаллов ANSH, KNSH и RNSH, которые действительно очень схожи между собой и со спектром поглощения кристалла α -NSH (таблица 1.2). Для кристалла CNSH в литературе данных о соотношении максимумов полос поглощения с соответствующими переходами не найдено.

Таблица 1.2 – Положение максимумов полос поглощения кристаллов $M_1^{1+}Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в диапазоне 250 – 1000 нм

Кристалл	Положение максимумов полос поглощения, отвечающие переходам, нм		
	${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1 (t_2^4, e^4)$	${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1 (t_2^5, e^3)$	${}^3A_2 \rightarrow {}^1E (t_2^6, e^2)$
ANSH [26]	385	644	706
KNSH [26]	385	643	707
RNSH [26]	385	642	708
α -NSH [18]	386	649	708

Спектр поглощения кристалла KCSH определяется наличием в его структуре иона Co^{2+} с электронной конфигурацией d^7 в октаэдрическом поле молекул воды. Широкие полосы поглощения определяются переходами ${}^4T_1(t_2^5, e^2) \rightarrow {}^4T_2(t_2^4 {}^3T_1, e^3)$, ${}^4T_1(t_2^5, e^2) \rightarrow {}^4T_1(t_2^4, e^3)$, ${}^4T_1(t_2^5, e^2) \rightarrow {}^4A_2(t_2^3, e^4)$ [18]. На рисунке 1.5 представлен спектр поглощения иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в видимой части спектра [16]. Полоса поглощения обусловлена переходом ${}^4T_1(t_2^5, e^2) \rightarrow {}^4T_1(t_2^4, e^3)$ (~ 540 нм), а переход ${}^4T_1(t_2^5, e^2) \rightarrow {}^4T_2(t_2^4 {}^3T_1, e^3)$ при 8350 см^{-1} не показан на этом рисунке. Переход ${}^4T_1(t_2^5, e^2) \rightarrow {}^4A_2(t_2^3, e^4)$ обладает малой интенсивностью и близок к полосе ${}^4T_1(t_2^5, e^2) \rightarrow {}^4T_1(t_2^4, e^3)$ и в спектре не наблюдается.

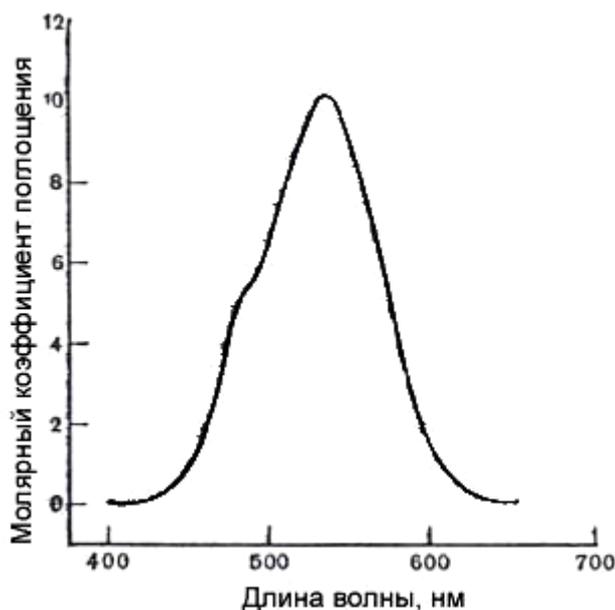


Рисунок 1.5 – Спектр поглощения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в видимой области [16]

На рисунке 1.6 представлены спектры пропускания кристаллов KNSH, ANSH, RNSH, CNSH, KCNS и α -NSH [25]. Они действительно схожи между собой: пропускание на длинах волн $\lambda=240-290$ нм - около 80 %, также имеется окно прозрачности в районе $\lambda=490$ нм (у кристаллов KNSH, ANSH, RNSH и CNSH) и $\lambda=710$ нм (у кристалла KCSH). Кристалл KCSH имеет более широкий пик пропускания в УФ области в сравнении с кристаллами гексагидратов

сульфатов никеля, пик в видимой области тоже достаточно широкий и интенсивный, смещен ближе к ИК области спектра.

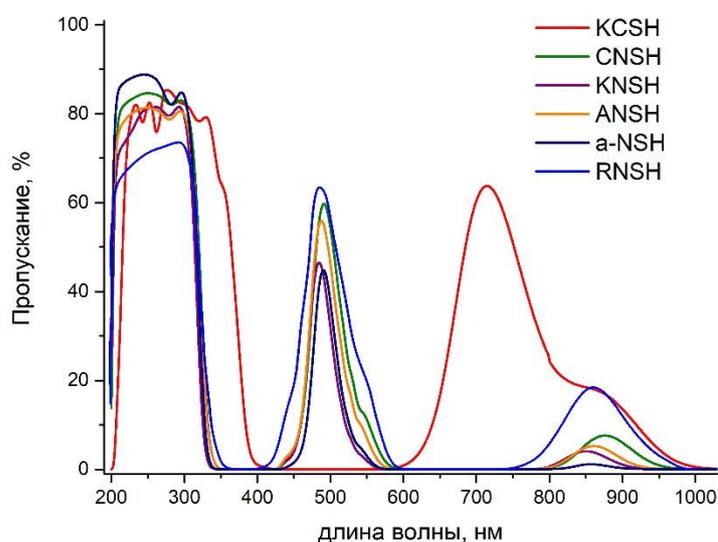


Рисунок 1.6 - Спектры пропускания кристаллов α -NSH, KNSH, KCSH, ANSH, CNSH и RNSH [25]

Кристаллографические и спектральные характеристики, температуры начала дегидратации кристаллов KNSH, KCSH, ANSH, CNSH и RNSH сведены в таблицу 1.3. Температуры начала дегидратации определены для монокристаллических образцов, скорость нагрева 5 К/мин [25].

У кристаллов RNSH и CNSH самые высокие температуры разложения, однако, спектр пропускания этих кристаллов хуже, чем у остальных: пропускание в УФ области ниже, а в видимой области выше. Оптические свойства кристаллов KNSH и ANSH близки и сходны с характеристиками кристалла α -NSH, однако они превосходят его по термической устойчивости.

В работах [25, 27, 29, 31, 33-34, 36-40] описываются способы роста кристаллов KNSH, KCSH, ANSH, CNSH и RNSH. Также существуют американские, китайский и российский патенты на получение кристаллов KNSH [41], ANSH [42, 43] и CNSH [44] и на способ использования этих кристаллов в качестве оптических зонных фильтров УФ диапазона.

Таблица 1.3 - Кристаллографические и спектральные характеристики, температура начала дегидратации кристаллов KNSH, KCSH, ANSH, CNSH и RNSH

Кристалл	Сингония, параметры решетки	T _{дег.} , °C [25]	Пропускание макс, % [25]	
			УФ область	Вид. область
KNSH	Моноклинная, $a=6,1250 \text{ \AA}$, $b=12,159 \text{ \AA}$, $c=8,980 \text{ \AA}$ [28]	100	85 % (240 нм)	44 % (495нм)
ANSH	Моноклинная, $a=6,2351 \text{ \AA}$, $b=12,4513 \text{ \AA}$, $c=9,1798 \text{ \AA}$ [29]	97	83 % (250 нм)	54 % (495нм)
CNSH	Моноклинная, $a=6,3576 \text{ \AA}$, $b=12,7660 \text{ \AA}$, $c=9,2550 \text{ \AA}$ [33]	107	83 % (300нм)	78 % (510нм)
RNSH	Моноклинная, $a=6,221 \text{ \AA}$; $b=12,410 \text{ \AA}$; $c= 9,131 \text{ \AA}$ [45]	109	83 % (295нм)	74 % (492нм)
KCSH	Моноклинная, $a=6,155 \text{ \AA}$, $b=12,221 \text{ \AA}$, $c=9,057 \text{ \AA}$ [46]	86	80 % (295нм)	70 % (725нм)

Кристаллы KCSH, CNSH и RNSH лучшего качества получены в работах [34], [33] и [40], соответственно. Кристаллы размером до $70 \times 100 \times 100$ мм были получены в 0,3, 1, 2 и 5 литровых кристаллизаторах методом понижения температуры раствора. Также авторами этих статей был запатентован солнечно-слепой объектив, в состав которого входят два кристалла, одним из которых может быть кристалл CNSH, а другим – KCSH [12].

1.1.3 Смешанные кристаллы солей Туттона

В последнее время стали актуальны работы по поиску новых материалов на основе смешанных кристаллов сульфосолей Туттона. В [17] показано, что оптические спектры кристаллов переходных элементов практически

полностью определяются первой координационной сферой их ионов, поэтому комбинируя в одном кристалле функциональные комплексы различных ионов, можно изменить его свойства нужным образом.

На данный момент известно о получении смешанных кристаллов следующих составов: $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (КНСН) [47-50], $(NH_4)_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (АНСН) [51, 52], $K_2Mn_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [53], $(NH_4)_2Zn_xMg_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [54], $K_2Mg_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [55], $K_2Zn_xMn_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [56], $K_2Zn_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [57].

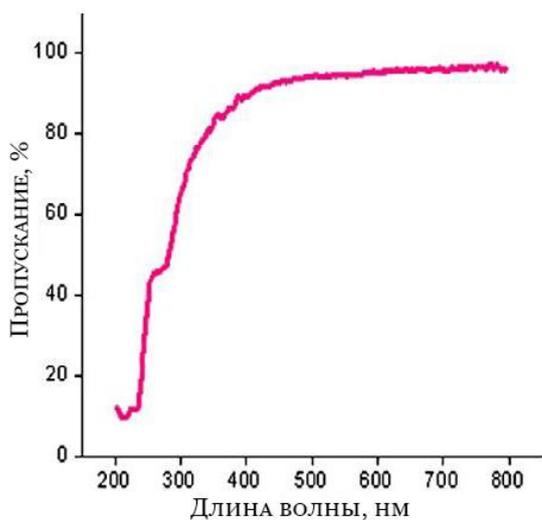
Смешанные кристаллы $(NH_4)_2Zn_xMg_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Zn_xMn_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Mn_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Mg_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Zn_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Семь смешанных кристаллов $(NH_4)_2Zn_xMg_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [54], три смешанных кристалла $K_2Zn_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [57] различного состава и по одному составу смешанных кристаллов $K_2Zn_{0,84}Mn_{0,16}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [56], $K_2Mn_{0,1}Ni_{0,9}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [53], $K_2Mg_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [55] были получены методом испарения растворителя. Во всех этих работах был проведен рентгеноструктурный анализ полученных образцов, который показал, что данные смешанные кристаллы относятся к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, с близкими параметрами решетки.

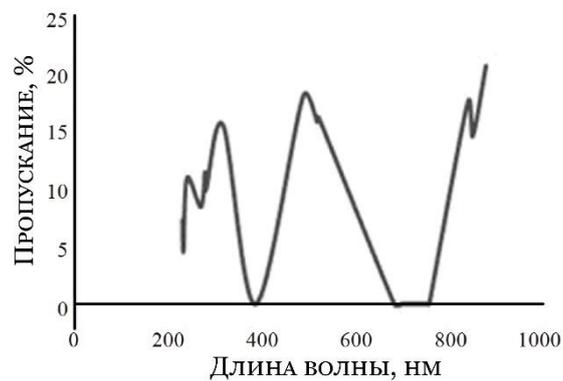
Несмотря на небольшой размер полученных образцов, не превышающий нескольких миллиметров, для большинства из них были исследованы спектры пропускания (рисунок 1.7) и их термическая устойчивость (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Температура начала дегидратации смешанных кристаллов

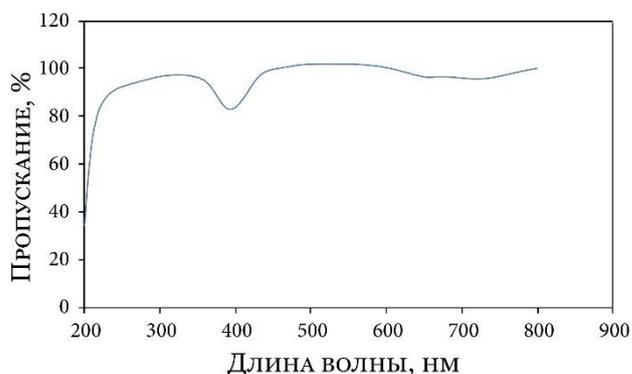
Кристалл	$T_{\text{дег}}$, °С	Скорость нагрева, °С /мин	Литературный источник
$K_2Zn_{0,84}Mn_{0,16}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	140	10	[56]
$K_2Mn_{0,1}Ni_{0,9}SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	110	25	[53]
$K_2Mg_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	94	10	[55]
$K_2Zn_{0,2}Ni_{0,8}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	110	10	[57]



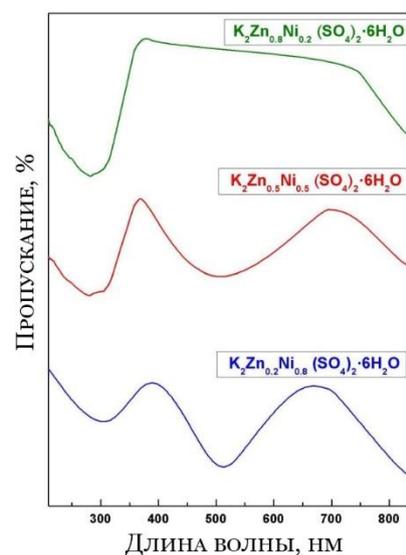
а



б



в



г

Рисунок 1.7 - Оптические спектры пропускания смешанных кристаллов а - $K_2Zn_{0,84}Mn_{0,16}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [56], б - $K_2Mn_{0,1}Ni_{0,9}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [53], в - $K_2Mg_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [55] и г - $K_2Zn_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [57]

Согласно полученным данным о температуре начала дегидратации этих кристаллов, температурный диапазон их применения достаточно широк. Но для корректного сравнения и оценки реальной температуры, при которой данные кристаллогидраты начинают разрушаться, скорость нагрева образцов слишком высока (особенности измерения температуры начала дегидратации описаны ниже в параграфе 1.4.2).

Кристаллы $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ прозрачны в ИК, видимой и УФ-А областях, поэтому добавление этих

компонентов в кристалл приводит к уменьшению оптической плотности в полосах поглощения. При этом чем больше содержание в кристалле Mn, Mg либо Zn, тем выше его пропускание в видимой области спектра, как это отчетливо видно на рисунке 1.7 г. Поэтому такие кристаллы не являются эффективными оптическими фильтрами УФ диапазона.

Смешанный кристалл $(NH_4)_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

В работе [58] был построен график совместной растворимости солей $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ при 30 и 40 °С в воде (рисунок 1.8). Для некоторых составов растворов определены равновесные составы твердой фазы, которые на рисунке 1.8 показаны точками.

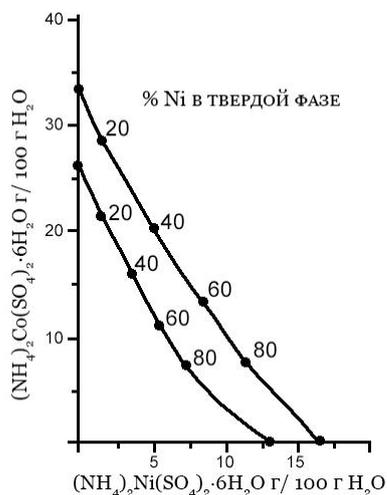


Рисунок 1.8 - Совместная растворимость солей $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ при 30 и 40 °С в воде [58]

В работе [51] методом снижения температуры раствора был выращен кристалл $(NH_4)_2Ni_{0,83}Co_{0,17}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ размером 18×19×45 мм (рисунок 1.9 а). Раствор готовился путем смешения 1 моля $(NH_4)_2SO_4$, 1 моля $Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$ и 0,3 молей $Co(SO_4) \cdot 7H_2O$ по реакции: $(NH_4)_2SO_4 + Ni(SO_4) \cdot 6H_2O + Co(SO_4) \cdot 7H_2O \leftrightarrow (NH_4)_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + H_2O$. Была измерена растворимость АСНСН в воде, которая описывается формулой:

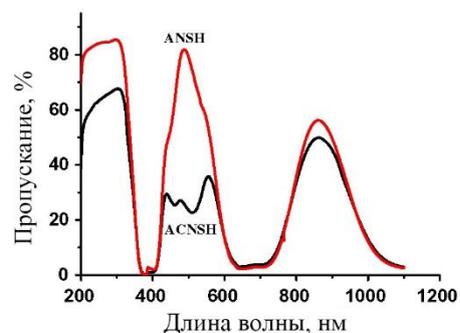
$$S = 2,348 + 0,573 \cdot T$$

где S – растворимость, г/100 мл воды, T– температура, °С.

Была определена температура начала дегидратации – 97 °С. Данные о скорости нагрева в работе указаны не были. Однако в эксперименте также были определены температуры дегидратации кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 73 °С и 95 °С, соответственно.



а



б

Рисунок 1.9 - Фотография (а) и оптический спектр пропускания (б) кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [51]

Оптический спектр пропускания смешанного кристалла представлен на рисунке 1.9 б. На графике видно, что смешанный кристалл по сравнению с кристаллом ANSH сильнее поглощает в видимой области, а в УФ области процент пропускания достаточно высок.

В работе [52] была выращена серия кристаллов ACNSH различного состава. Методом атомно-эмиссионного анализа было измерено соотношение содержания Ni и Co в полученных кристаллах, и построен график зависимости состава кристалла от состава маточного раствора (рисунок 1.10).

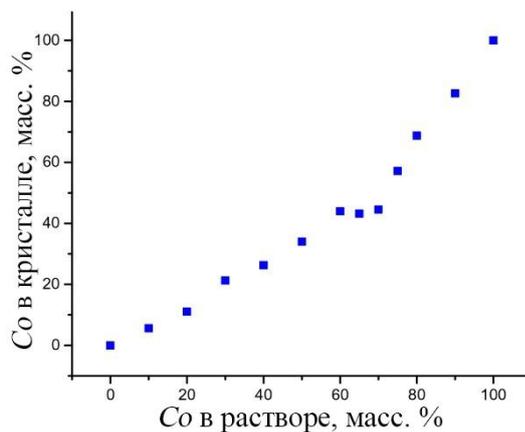


Рисунок 1.10 – Зависимость состава кристалла ACNSH от состава раствора [52]

В этой работе также были получены температуры дегидратации (скорость нагрева 5 °С/мин) некоторых кристаллов и оптический спектр пропускания одного из них (рисунок 1.11).

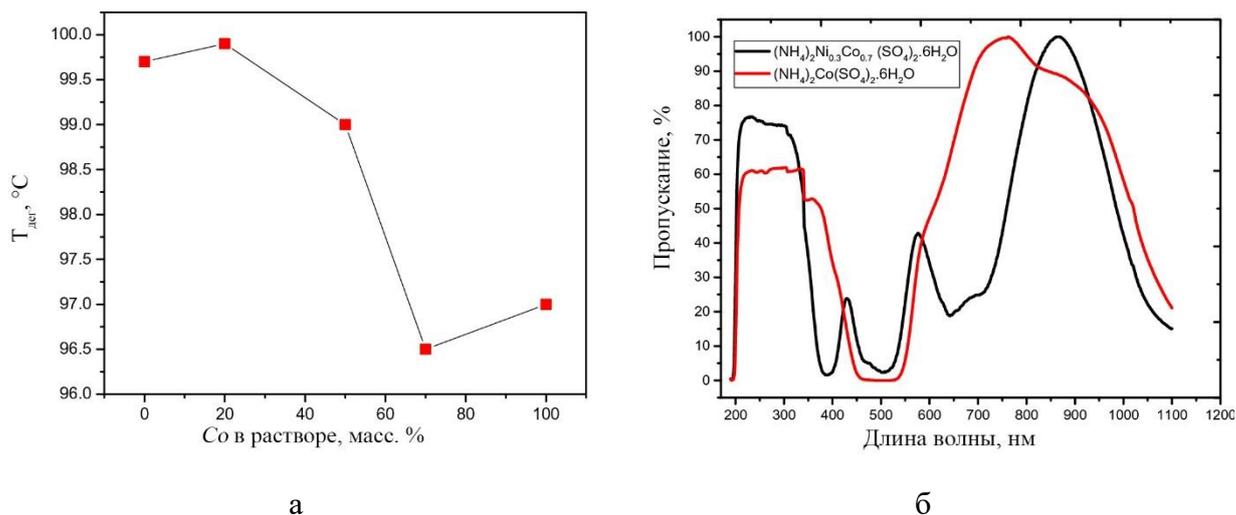


Рисунок 1.11 – Зависимость температуры дегидратации от содержания Co в растворе и спектры пропускания кристаллов ACNSH и ACSH [52]

Таким образом, согласно литературным данным, кристаллы ACNSH пригодны для применения в качестве оптических фильтров УФ-С диапазона.

Смешанный кристалл $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Совместная растворимость изоморфных солей $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в воде исследована в работе [59] при температурах 30 и 50 °С (рисунок 1.12).

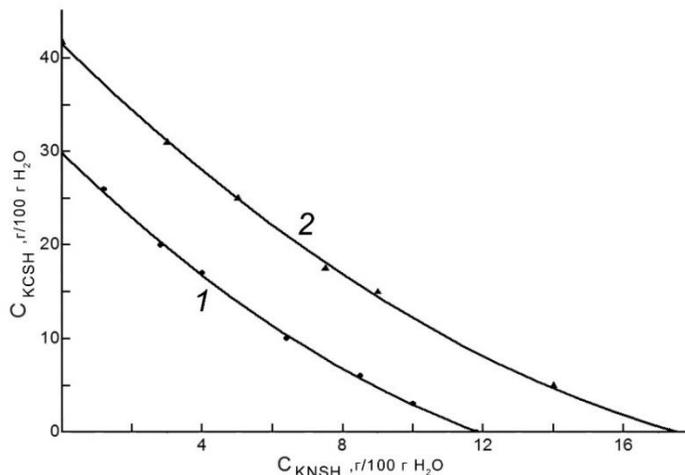


Рисунок 1.12 - Совместная растворимость солей $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ при 30 °С(1) и 50 °С (2) в воде [59]

Рост смешанных кристаллов KCNSH описан в статьях [47-49], при этом работа [49] была опубликована позже наших публикаций по росту этих кристаллов. Также запатентовано два способа получения кристаллов KCNSH различного состава [50].

В работе [48] были получены два смешанных кристалла KCNSH с различным соотношением компонентов Co и Ni, а также кристаллы KNSH и KCSH, изучены их оптические свойства.

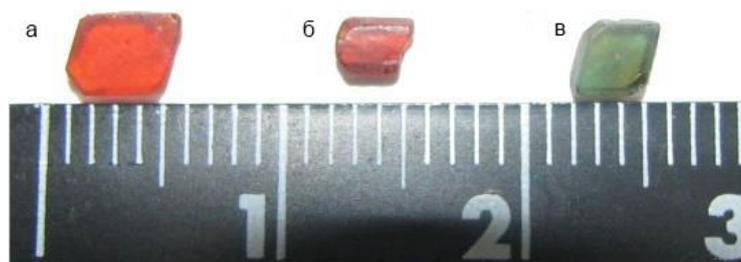


Рисунок 1.13 - Фотографии кристаллов: а - $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; б - $K_2Co_{0,8}Ni_{0,2}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; в - $K_2Co_{0,4}Ni_{0,6}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [48]

Образцы были выращены методом испарения растворителя при комнатной температуре. В качестве исходного сырья были использованы сульфат калия и гексагидраты хлоридов кобальта и никеля, взятые в различных мольных соотношениях (таблица 1.5). Были получены кристаллы небольшого размера - 3-4 мм, время роста составляло 30-40 суток (рисунок 1.13).

Таблица 1.5 - Мольное соотношение солей в растворе, используемом для роста смешанных кристаллов $K_2Co_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [48]

x	K_2SO_4	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
0	1	-	1
0,4	1	0,4	0,6
0,8	1	0,8	0,2
1	1	1	-

Оптические спектры пропускания кристаллов, толщиной 1 мм, представлены на рисунке 1.14.

В работе [48] отмечается, что интенсивность пиков с максимумами пропускания на 320, 500, 830 нм зависит от концентрации ионов кобальта и никеля в кристаллах. Таким образом, был сделан вывод, что при изменении соответствующей концентрации химических компонентов $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в исходном растворе, можно выращивать кристаллы различной прозрачности.

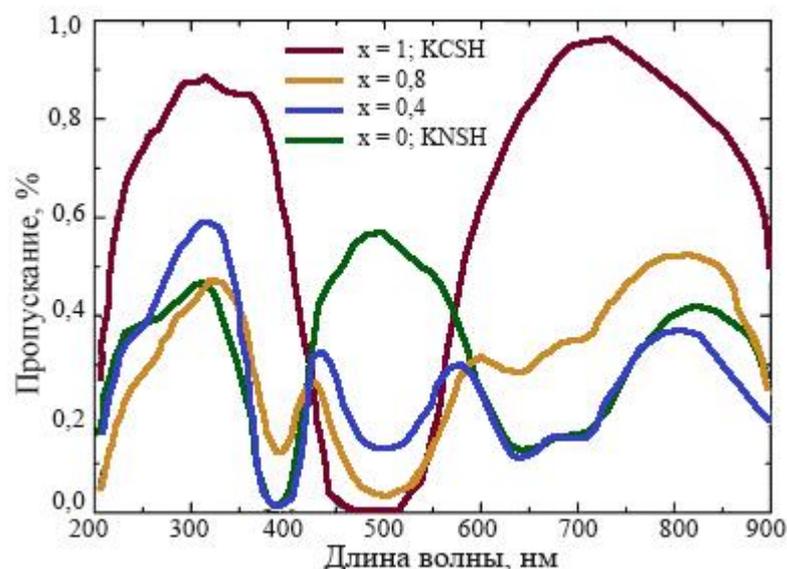


Рисунок 1.14 - Спектры пропускания кристаллов $K_2Co_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [48]

В работе [47] был выращен кристалл KCNSH размером $12 \times 12 \times 40$ мм³ в 0,5 литровом кристаллизаторе методом снижения температуры раствора. Средняя скорость роста кристалла составила 1,5 мм/сутки. Установлено, что соотношение [Co]:[Ni] в кристалле KCNSH составляет 0,1:0,9, а коэффициент распределения иона Co^{2+} равен 0,33. В таблице 1.6 приведены некоторые структурные данные.

Таблица 1.6 - Данные рентгеноструктурного анализа кристалла KCNSH [47]

Эмпирическая формула	$H_{12} Co_{0,1} K_2 Ni_{0,9} O_{14} S_2$
Молекулярный вес	437,15
Сингония	моноклинная
Пространственная группа, Z	$P2_1/c$, 2
Параметры ячейки	$a=6,1390 \text{ \AA}$, $b=12,1839 \text{ \AA}$, $c=9,0095 \text{ \AA}$ $\beta=105,060$
Объем	650,74
Плотность (расч)	2,231 г/см ³

Согласно данным рентгеноструктурного анализа в структуре кристалла KCNSH каждый ион Co^{2+} и Ni^{2+} окружен шестью молекулами H_2O , образуя,

искаженные октаэдры $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. В остальном структура кристалла KCNSH подобна структуре солей Туттона: анионы SO_4^{2-} соединяются с октаэдрами $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ водородными связями, образуя каркас, внутри которого располагаются ионы калия. На рисунке 1.15 показаны структура молекулы и элементарная ячейка.

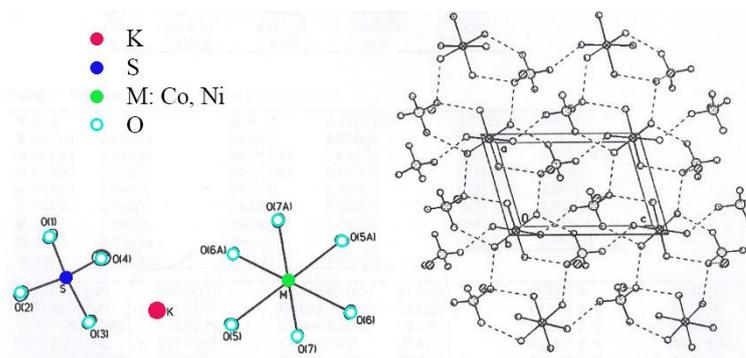


Рисунок 1.15 - Структура молекулы и элементарная ячейка кристалла $\text{K}_2\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [47]

Термогравиметрический анализ показал, что температура начала дегидратации кристалла KCNSH равна $98\text{ }^\circ\text{C}$, скорость нагрева при этом не приводится. Были получены оптические спектры пропускания кристаллов KCNSH и KNSH (рисунок 1.16). Образцы толщиной 2 мм были вырезаны вдоль направления [110].

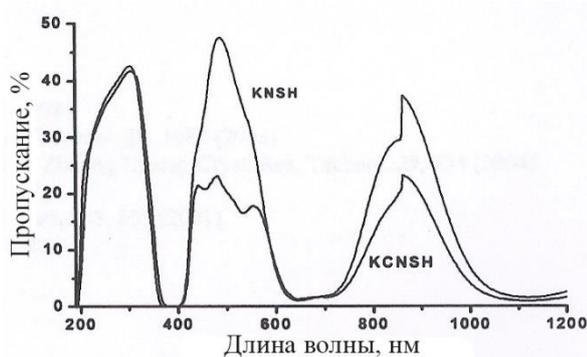


Рисунок 1.16 - Оптический спектр пропускания кристаллов KCNSH и KNSH [47]

В работе [49], вышедшей после наших публикаций о KCNSH, описан рост методом испарения растворителя при $35\text{ }^\circ\text{C}$ и исследование двух

смешанных кристаллов KCNSH (рисунок 1.17). Химические формулы были определены методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

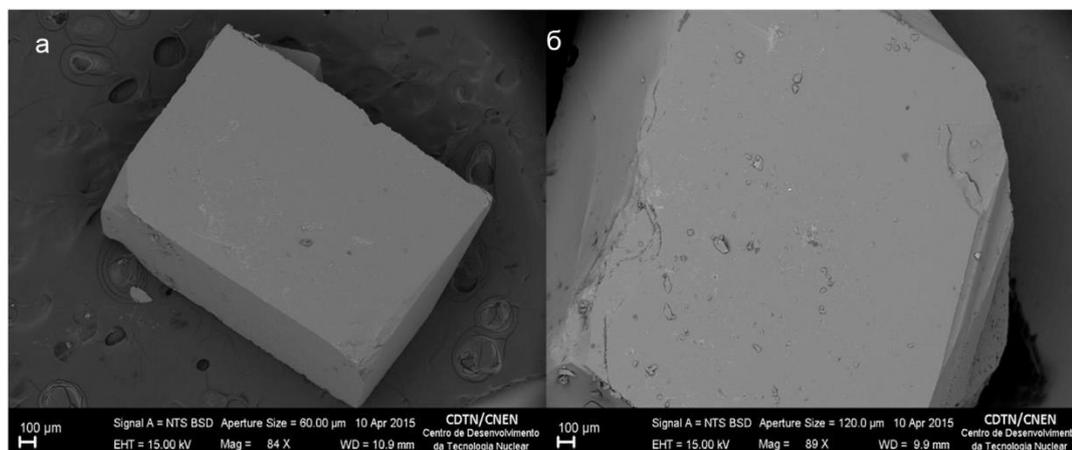


Рисунок 1.17 - Изображение кристаллов $K_2Ni_{0,64}Co_{0,36}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (а) и $K_2Ni_{0,76}Co_{0,24}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (б) [49]

Кристалл $K_2Ni_{0,64}Co_{0,36}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (рисунок 1.17 а) был получен из раствора, приготовленного путем смешивания 5 г K_2SO_4 , 3,7705 г $Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$ и 4,0325 г $Co(SO_4) \cdot 7H_2O$ по реакции: $K_2SO_4 + Ni(SO_4) \cdot 6H_2O + Co(SO_4) \cdot 7H_2O \leftrightarrow K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + H_2O$.

Кристалл $K_2Ni_{0,76}Co_{0,24}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (рисунок 1.17 б) был получен из раствора с добавкой лития. В этом случае раствор готовился путем смешивания 4,4632 г K_2SO_4 , 0,9192 г $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, 3,3661 г $Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$ и 3,6008 г $Co(SO_4) \cdot 7H_2O$ по реакции: $K_2SO_4 + Li_2SO_4 \cdot H_2O + Ni(SO_4) \cdot 6H_2O + Co(SO_4) \cdot 7H_2O \leftrightarrow K_{1,8}Li_{0,25}Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + H_2O$. Однако влияния ионов лития на процесс роста объяснено не было.

Термогравиметрический анализ показал, что для обоих кристаллов $T_{дег}=100$ °С при скорости нагрева 5 К/мин. С образцов толщиной около 1 мм были получены оптические спектры пропускания (рисунок 1.18).

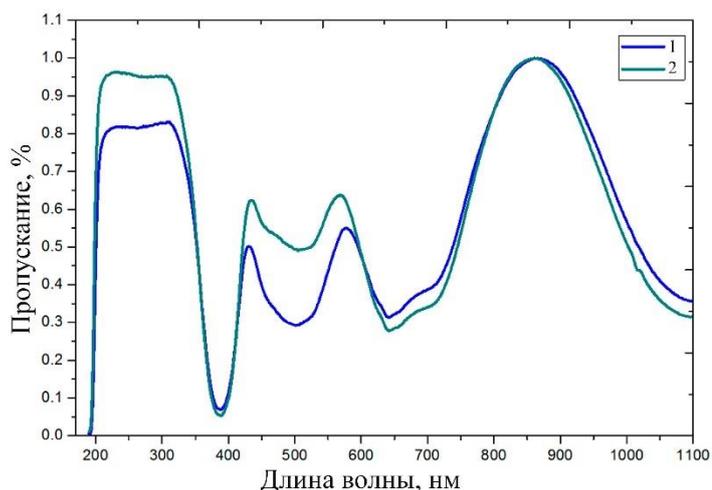


Рисунок 1.18 - Оптические спектры пропускания кристаллов $K_2Ni_{0,64}Co_{0,36}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1) и $K_2Ni_{0,76}Co_{0,24}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (2) [49]

В [50] запатентовано два метода получения смешанных кристаллов. В первом методе к исходному насыщенному маточному раствору никелевого компонента добавляли одну легирующую примесь, содержащую ионы кобальта, кальция, или бария и т.д. Во втором методе к исходному маточному раствору, содержащему никелевый компонент, добавляли две легирующие примеси из перечисленных выше. Температура насыщения раствора подбиралась в интервале 35-45 °С. Скорость охлаждения раствора составляла 0,2-5 °С/100 часов и выше. Концентрация легирующей примеси 0,1-5%. Для подавления процесса зародышеобразования при выращивании кристаллов KCNSH в маточный раствор добавляли серную кислоту до достижения pH=2. Кристаллы выращивали при постоянном перемешивании. По запатентованной методике были получены кристаллы размером около 2 мм.

Смешанные кристаллы KCNSH благодаря своим оптическим характеристикам и температурам дегидратации являются подходящим материалом для оптических фильтров УФ-С диапазона.

1.2 Проблемы выращивания смешанных кристаллов из водных растворов

1.2.1 Особенности взаимодействия фаз в многокомпонентных системах

Процессы роста однокомпонентных кристаллов из водных растворов достаточно широко описаны в литературе, однако подходы классической теории не могут характеризовать процесс образования смешанного кристалла в полной мере. Специфика кристаллизации в многокомпонентных системах связана, главным образом, с наличием дополнительной степени свободы. Согласно правилу фаз Гиббса трехкомпонентная система, состоящая из растворителя (воды) и двух солей, имеет две степени свободы (температура и состав) при постоянном давлении. Это означает, что при заданной температуре существует непрерывный ряд насыщенных растворов и такое же количество кристаллов, составы которых соответствуют условиям равновесия с этими растворами. Если кристалл вступает в контакт с раствором, состав которого не отвечает условию равновесия, на его поверхности начинают происходить сложные процессы, приводящие к образованию дефектов. Термодинамика процессов кристаллизации в многокомпонентных системах рассмотрена в статьях [60-66].

Впервые необычные явления при изотермическом контакте многокомпонентной жидкой фазы с кристаллом неравновесного ей состава (растворение подложки, рост новой фазы при одновременном растворении подложки, существование метастабильного равновесия двух фаз при некотором переохлаждении) наблюдались при жидкофазной гетероэпитаксии (ЖФЭ) твердых растворов соединений $A^{III}B^V$ и были объяснены в серии работ Ю.Б.Болховитянова (см., например, [62-64]) на основе развитой автором модели об образовании напряженного диффузионного слоя на поверхности подложки (скин-слоя).

Болховитянов рассмотрел термодинамику взаимодействия фаз в трехкомпонентной системе [62]. В данной модели предполагалось, что кристалл является двухкомпонентным, а третий компонент либо является растворителем, либо связан с первыми двумя стехиометрическими соотношениями. Разница термодинамических потенциалов двух контактирующих фаз произвольного состава дается выражением

$$\Delta G_m(T_0, x_0, x) = xRT_0 \ln \frac{x}{x_0} + (1-x)RT_0 \ln \frac{1-x}{1-x_0} - \beta(x-x_0)^2 \quad (1.1)$$

где x_0 - концентрация одного из компонентов в кристалле, равновесном с данной жидкой фазой, а x - его концентрация в кристалле, состав которого не отвечает условиям равновесия, R - газовая постоянная, T_0 - температура равновесия, β - параметр взаимодействия изоморфных компонентов в твердой фазе, который может быть определен эмпирически через анализ экспериментальных данных о составе смешанного слоя в зависимости от состава жидкой фазы и температуры роста [67]. Величину ΔG_m автор работы назвал обменной частью полного изменения свободной энергии. Очевидно, что в такой системе должны происходить процессы, ведущие к ее новому равновесию, и ΔG_m будет являться движущей силой этих превращений. Зависимости, рассчитанные по формуле (1.1) для системы In-Ga-As-In_xGa_{1-x}As, показаны на рисунке 1.19. Можно видеть, что при любом отклонении состава кристалла от равновесного значения ΔG_m становится больше 0, что будет приводить к растворению кристалла.

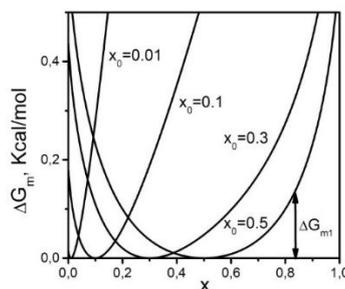


Рисунок 1.19 – Обменная часть полного изменения свободной энергии при отклонении состава твердой фазы (x) от равновесного (x_0) для твердого раствора In_xGa_{1-x}As ($T_0 = 800$ °C, $\beta = 3,45$ ккал/моль) [62]

Однако данный важный результат практически не был использован Болховитяновым – основная роль в его модели отводилась напряженному скин-слою на границе фаз, который формируется за счет твердотельной диффузии, и состав которого будет равновесным данной жидкой фазе. Согласно этой гипотезе, несоответствие решеток скин-слоя и кристалла будет вызывать упругие напряжения, и именно они приведут к растворению кристалла. Это объясняется тем, что упругие напряжения повышают внутреннюю энергию кристалла, а значит, понижают пересыщение в системе кристалл-раствор:

$$\mu_{\text{кр}} = \mu_{0\text{кр}} + U_{\varepsilon}, \Delta\mu_{\varepsilon} = \mu_{\text{раст}} - \mu_{\text{кр}} = \Delta\mu_0 - U_{\varepsilon} \quad (1.2)$$

где U_{ε} - удельная энергия деформации, $\mu_{\text{раст}}$, $\mu_{0\text{кр}}$, $\mu_{\text{кр}}$ – химические потенциалы раствора, ненапряженного и напряженного кристаллов соответственно. Таким образом, упругие напряжения в кристалле сдвигают процесс в сторону растворения.

Следует отметить, что гипотеза скин-слоя никогда не была подтверждена экспериментально. Вместе с тем учет напряжений несоответствия позволил в достаточно хорошем согласии с экспериментом описывать наблюдаемое метастабильное равновесие переохлажденного расплава с подложкой. Однако это гораздо логичнее объясняется генерацией напряжений несоответствия между нарастающим эпитаксиальным слоем и подложкой.

Практически одновременно с этими исследованиями, начиная с 1983 г., похожие эффекты наблюдались при росте смешанных кристаллов из водных растворов группой А.Э.Гликина в С.-Петербургском университете [68-78]. На основе многочисленных наблюдений процессов в водных системах с солями $(\text{Mg},\text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe},\text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Co},\text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$, $(\text{Cr},\text{Al})\text{K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и т.п. была продемонстрирована связь формирующейся

морфологии поверхности с соотношением растворимостей компонентов системы. Наблюдаемые процессы были интерпретированы как замещение части объема кристалла кристаллической фазой другого состава, соответственно этот процесс получил название реакции изоморфного замещения.

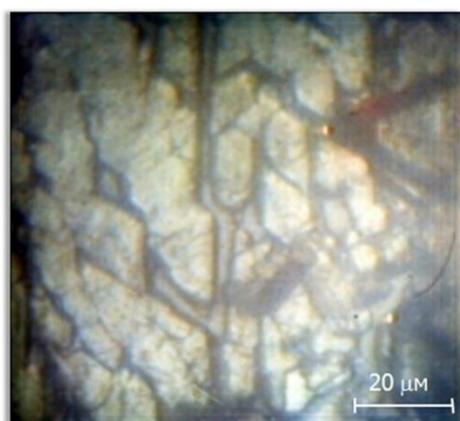


Рисунок 1.20 – Морфология поверхности кристаллов GaAs (а) и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (б) при контакте с «чужой» жидкой фазой; а – рост из расплава In-Ga-As [63], б - рост из раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [68]

Несмотря на то, что в первом случае изучались процессы в расплавах, а во втором – в водных растворах, морфология образующихся текстур была очень похожа (рисунок 1.20): в некоторых случаях удавалось добиться формирования сплошного эпитаксиального слоя, а в других формировалась система островков, зачастую образованных в центре ямок травления. Однако ни в одной из упомянутых выше работ не был предложен обоснованный механизм таких поверхностных процессов, соответственно не были указаны критерии формирования той или иной морфологии поверхности.

В [79] описано *in situ* исследование взаимодействия кристалла бифталата рубидия (RbAP) с насыщенным раствором бифталата калия (КАР) с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). На первом этапе эксперимента (в течение первых 3–4 мин) наблюдалось довольно интенсивное послойное

растворение образца со скоростью около 5 мкм/мин. Через пять минут скорость составила $\approx 0,5$ мкм/мин, что примерно в 10 раз меньше, чем в первые минуты эксперимента. Далее первичное растворение подложки сменилось быстрым зародышеобразованием и ростом островков. Примерно через 1 мин поверхность кристалла приобрела вид, показанный на рисунке 1.21 а. Впоследствии эта картина менялась очень медленно, и каналы между островками не зарастали на протяжении всего эксперимента (рисунок 1.21 б).



а



б

Рисунок 1.21 – (010) поверхность кристалла RbAP при контакте с раствором KAP; а – после 12 минут от начала эксперимента [79], б – после 90 минут [80]

Тем не менее растворение продолжалось между островками, образуя каналы, проникающие в глубь кристалла. На рисунке 1.22 показана 3D-реконструкция АСМ-изображений внутренней поверхности каналов, где также образовывались новые островки. Образование выступа «1» и ямки «2» на дне канала (рисунок 1.22 а) означает, что внутри каналов механизмы роста и растворения протекают также одновременно, как и на поверхности. Дальнейшее растворение кристалла между островками приводит к постепенному углублению и одновременному сужению канала за счет новой формирования кристаллической фазы на его стенках (рисунок 1.22 б, в).

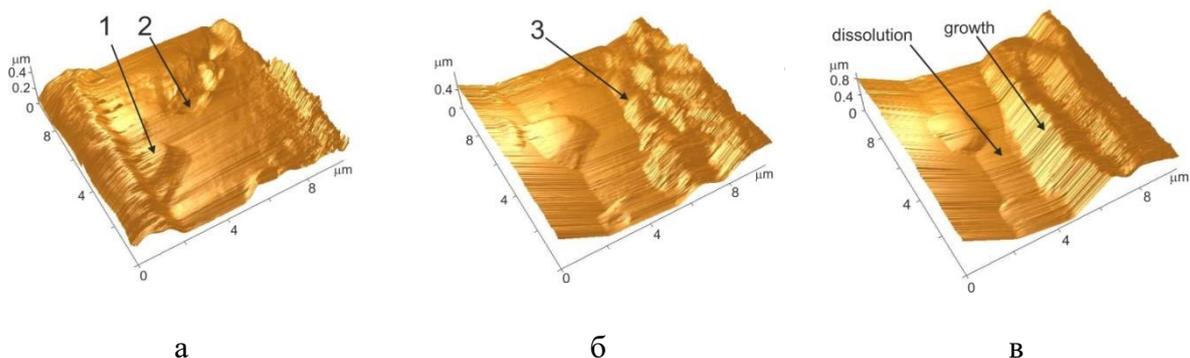


Рисунок 1.22 – 3D-реконструкция АСМ-изображений поверхности кристалла RbAP при контакте с раствором КАР: через 14 (а), 24 (б) и 28 минут (в) от начала эксперимента [79]

Также было отмечено, что островки, образовавшиеся в начале эксперимента, также подвергались медленному растворению из-за изменения состава раствора со временем, что приводило к изменению их первоначального внешнего вида (рисунок 1.22 б).

1.2.2 Механизм и морфологический эффект реакции изоморфного замещения

В [81] был четко сформулирован механизм взаимодействия кристалла с насыщенным раствором, состав которого не отвечает условиям равновесия с кристаллом («чужой» раствор). Растворение исходного кристалла является начальной стадией этого взаимодействия. Это растворение обусловлено чисто термодинамическими причинами, которые непосредственно вытекают из уравнения (1.1). Оно продолжается до тех пор, пока пересыщение в приповерхностном слое раствора не станет достаточным для кристаллизации новой фазы.

Поскольку соотношение изоморфных компонентов в кристалле и в растворе различно, состав раствора в приповерхностном слое изменяется при растворении кристалла. Поэтому состав островков новой фазы также отличается от состава исходного кристалла. Он близок к равновесию с раствором в приповерхностном слое, поэтому островки защищают кристалл

от дальнейшего растворения. Однако растворение продолжается в пространстве между островками.

Весь процесс преобразования кристалла при взаимодействии с жидкой фазой «чужого» состава можно разделить на три стадии [79] (рисунок 1.23): (а) первичное растворение поверхности кристалла и образование пересыщенного приграничного слоя раствора, (б) осаждение и быстрый рост островков, и (в) дальнейшее медленное разрастание островков в сочетании с растворением кристалла между ними.

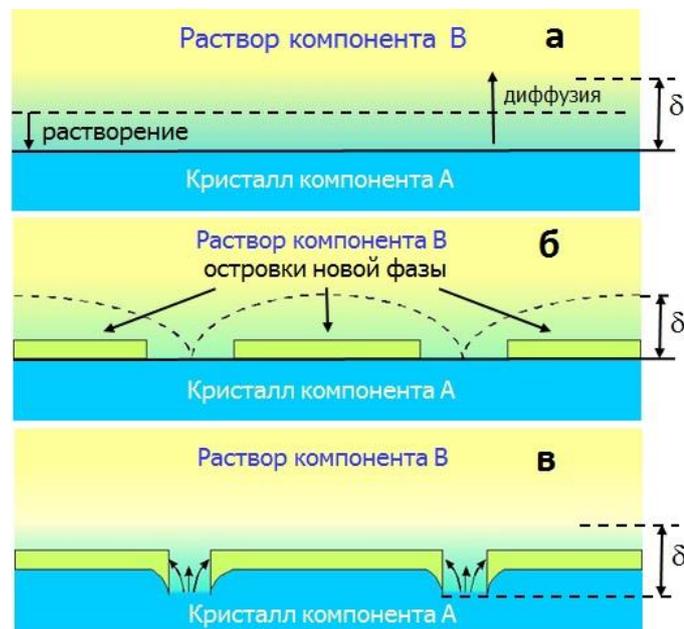


Рисунок 1.23 – Стадии преобразования кристалла при его взаимодействии с неравновесной жидкой фазой: а – начальное растворение кристалла, б – осаждение островков, в – дальнейший рост островков совместно с растворением кристалла между ними [79]

В [79] рассмотрен материальный баланс процесса. Уравнение материального равновесия имеет вид:

$$\begin{aligned} \omega S dh &= -hdS \\ S &= S_0 | h = h_0, \end{aligned} \quad (1.3)$$

где S - удельная площадь поверхности, свободной от островков в определенный момент времени, h – средняя глубина каналов,

сформированных до этого момента, S_0 и h_0 - начальная площадь свободной поверхности подложки и начальная средняя высота островков соответственно, параметр ω равен отношению объема выросшего эпитаксиального слоя ΔV_l к объему растворенной подложки ΔV_c , т.е. описывает изменение объема кристаллической фазы в ходе реакции изоморфного замещения. Решение уравнения (1.3) при условии $\omega = \text{const}$ даёт:

$$S = S_0 \left(\frac{h_0}{h} \right)^\omega \quad (1.4)$$

Для того чтобы островки сомкнулись и образовали сплошной слой, необходимо растворить объем подложки V , равный:

$$V = \int_{h_0}^{\infty} S dh = S_0 h_0^\omega \int_{h_0}^{\infty} \frac{dh}{h^\omega} = \begin{cases} \frac{h_0 S_0}{\omega - 1} & \text{при } \omega > 1, \\ \infty & \text{при } \omega \leq 1 \end{cases} \quad (1.5)$$

Это означает, что при $\omega > 1$ эпитаксиальный слой растет быстрее, чем растворяется подложка, и в этом случае формирование сплошного слоя требует растворения определенного конечного объема подложки. При $\omega < 1$ требуется растворение бесконечно большого объема подложки, а это означает, что невозможно сформировать сплошной эпитаксиальный слой.

Таким образом, параметр $\omega = \Delta V_l / \Delta V_c$ характеризует объемный эффект реакции изоморфного замещения и является критерием типа морфологической текстуры, образующейся в ходе реакции изоморфного замещения. В [79] получено выражение для ω для гипотетической бинарной системы изоморфных соединений А и В с использованием диаграммы Шрейнемакера. Она представляет собой график зависимости содержания компонента А (v_A) от содержания компонента В (v_B) в насыщенных растворах, т.е. кривую совместной растворимости твердых компонентов, где по осям координат откладываются объемы кристаллических фаз, растворяющиеся в фиксированном объеме растворителя (например, в 100 см³). Полученное выражение имеет вид [79]:

$$\omega = \frac{1 - c(dv_B/dv_A + 1)}{1 - l(dv_B/dv_A + 1)} \quad (1.6)$$

Здесь c и l - объемные доли компонента А в исходном кристалле и в кристалле, равновесном данному раствору, соответственно, а v_A и v_B - концентрации А и В в растворе, выраженные в см³ на 100 см³ растворителя (воды).

В случае взаимодействия чистых компонентов системы ($c = 1, l = 0$) уравнение (1.6) преобразуется в:

$$\omega = -dv_B/dv_A \quad (1.7)$$

Таким образом, объемный эффект реакции изоморфного замещения зависит от различий в составах кристаллических фаз и от соотношения растворимости компонентов в фигуративной точке раствора на фазовой диаграмме.

1.2.3 Квазиравновесное состояние в системе кристалл – раствор

Как следует из предыдущих параграфов, взаимодействие взаимно неравновесных фаз начинается с растворения кристалла, что является причиной последующих обменных процессов. Однако избыточный термодинамический потенциал (уравнение (1.1)) такой системы может быть компенсирован переохлаждением раствора. В этом случае система приходит в состояние метастабильного равновесия, в котором не происходит ни растворения кристалла, ни роста кристаллической фазы. Это состояние было предсказано теоретически, а затем подтверждено косвенными данными в полупроводниковых системах [62, 63]. Позднее такие состояния наблюдались *in situ* в водно-солевых системах K₂SO₄-K₂CrO₄ [74], Ni(NH₄)(SO₄)₂·6H₂O-Co(NH₄)(SO₄)₂·6H₂O [75], KAP-RbAP [78] и KDP-ADP [78]. Для последних трех систем критическое переохлаждение измеряли во всем диапазоне состава смешанных растворов способом, описанным в [79]. Результаты показаны на рисунке 1.24.

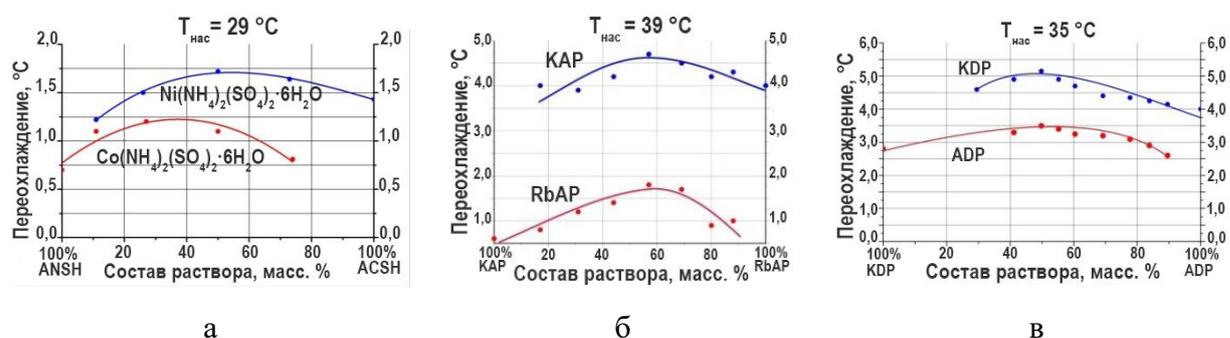


Рисунок 1.24 – Квазиравновесное состояние в переохлажденных смешанных растворах:
а – кристаллы $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворах, насыщенных при 29 °C, б - кристаллы KAP и RbAP в растворах, насыщенных при 39 °C, в – кристаллы KDP и ADP в растворах, насыщенных при 35 °C [79]

Такое квазиравновесие очень нестабильно, любое изменение переохлаждения (на 0,1 °C) выводит систему из этого состояния. При этом увеличение переохлаждения приводит к чистому росту новой кристаллической фазы, но при его уменьшении снова возобновляется реакция изоморфного замещения, при которой происходит растворение кристалла с одновременным ростом островков новой фазы.

1.3 Образование дефектов при росте смешанных кристаллов из водных растворов

1.3.1 Общие закономерности образования дефектов в кристаллах, выращиваемых из низкотемпературных растворов

Кристаллизация из растворов является распространенным методом выращивания кристаллов. Обусловлено это относительной простотой аппаратуры, высоким совершенством кристаллов, возможностью широкого варьирования условий кристаллизации – температуры, состава кристаллизационной среды, типа примесей и др. Рост кристаллов из растворов осуществляется при температурах существенно ниже температуры их плавления, поэтому механизмы образования дефектов в таких кристаллах принципиально иные, нежели при росте кристаллов из расплава. Помимо

этого, присутствие другого компонента (растворителя) оказывает существенное влияние на кинетику процесса и механизм роста кристалла. В частности, затрудняется подвод питающего вещества к кристаллическим граням, поэтому важную роль здесь играют диффузионные процессы.

При росте кристалла по нормальному механизму, который реализуется в расплаве, причиной образования дислокаций являются упругие напряжения, а причинами образования зонарной (полосчатой) неоднородности - колебания температуры, пересыщения (переохлаждения) и скорости роста [81]. При послыном механизме, который, как правило, реализуется в растворах, рост осуществляется путем движения ростовых ступеней по атомно-гладкой поверхности, которая в макроскопическом масштабе вследствие этого сохраняет плоскостность. Решающее значение в образовании дефектов (в том числе – неоднородностей состава) в этом случае начинают играть процессы, связанные с особенностями движения, взаимодействия и распределения по поверхности ростовых ступеней. Фактически, ведущее влияние на процессы дефектообразования при росте кристаллов из раствора оказывает морфология грани.

При низких температурах на порядки возрастают критические напряжения образования дислокаций, при этом также на порядки снижается их подвижность. Поэтому при росте из раствора и механизмы их образования другие: они возникают на включениях раствора или механических частиц. В работе [82] показан такой механизм образования дислокаций. Слои, замыкающие включение, получаются изогнутыми, так что при их стыковке над включением возникает несоответствие (контур Бюргерса окажется разомкнутым) (рисунок 1.25 а). И две части вновь сомкнувшегося слоя оказываются сдвинутыми одна относительно другой на величину межплоскостного расстояния. Так образуется винтовая дислокация в соответствии с конечными стадиями механизма зарастания входящего угла, показанного на рисунке 1.25 б [81].

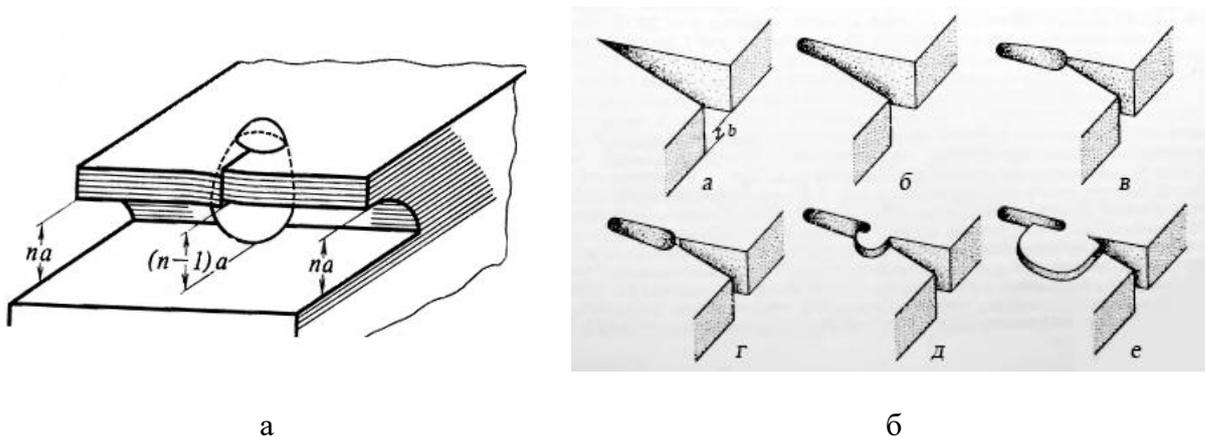


Рисунок 1.25 - Схема образования дислокаций при захвате посторонней макрочастицы пластинчатым кристаллом или нависающим слоем [82] (а), схема образования винтовой дислокации во входящем углу [81] (б)

Также дислокация может возникнуть из-за прогиба нависающего слоя, расположенного над включением. Это может быть вызвано понижением давления внутри включения вследствие кристаллизации растворенного вещества на его стенках. Механизм образования таких дислокаций показан на рисунке 1.26.

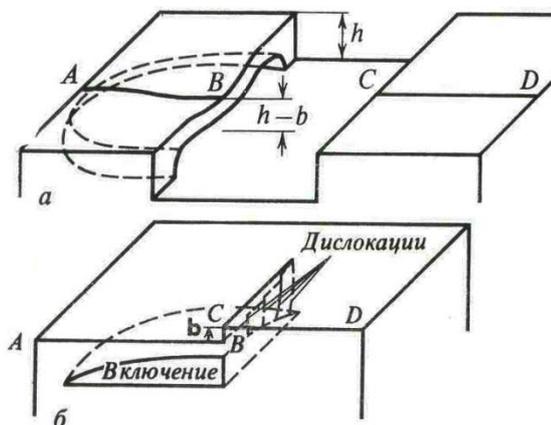


Рисунок 1.26 – Образование дислокации при захвате маточного раствора: а – прогиб нависающего слоя, б – замыкание включения при встрече макроступеней с бразованием дислокаций, разрыв по ABCD, h – высота ступени, b – вектор смещения [81]

Также наличие дислокаций может быть связано с их наследованием из затравочного кристалла. В [82] и [83] на примере водорастворимого кристалла KDP описано влияние ориентации затравочного кристалла и способа его

регенерации на совершенство получаемого кристалла. В [83] показано, что залив перегретого раствора для оплавления затравочного кристалла увеличивает зону регенерации, что позволяет избежать перехода дислокаций в тело растущего кристалла.

В [84] также на примере кристалла KDP подробно рассмотрено влияние дислокаций и, соответственно, дислокационных холмиков роста, на скорость роста граней призмы $\{100\}$. Показано, что увеличение пересыщения в режиме регенерации точечной затравки приводит к большей активности дислокационных источников на грани призмы, что в свою очередь увеличивает ее скорость роста (рис. 1.27). Также в [84] уточняется, что интенсивное и неравномерное растворение перед ростом также увеличивает скорость роста граней $\{100\}$.

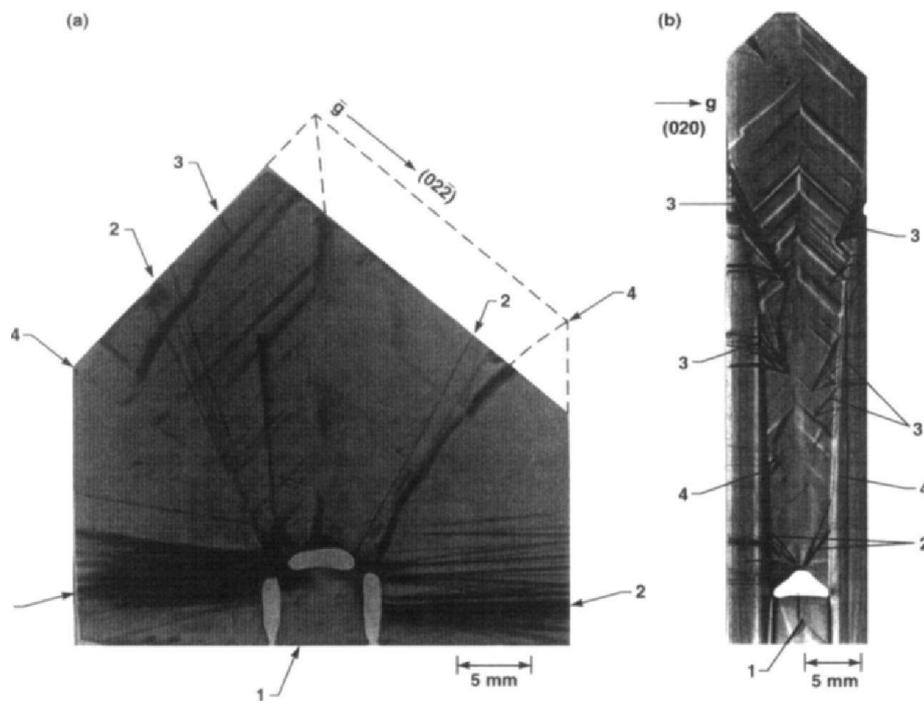


Рисунок 1.27 – Топограммы кристаллов KDP, выращенных при начальном пересыщении $\sigma=0,06$ (а) и $\sigma=0,001$ (б); 1 – затравочный кристалл, 2 – дислокации, образованные в процессе регенерации, 3 – дислокации, образованные в процессе роста [84]

Благодаря наличию знакопеременного поля деформаций вокруг дислокаций, а также их высокой подвижности при высоких температурах, при росте из расплава дислокации имеют возможность занимать позиции,

приводящие к снижению в кристалле упругих напряжений. В условиях низких температур дислокации такой возможностью не обладают – по сути, они неподвижны, причем их положения в кристалле четко определены. В этом случае направление дислокации зависит от направления и величины ее вектора Бюргерса, анизотропии упругих свойств кристалла и определяется условием минимума упругой энергии дислокации [85]. Это означает, что в отличие от случая высокотемпературной кристаллизации, дислокации, возникающие при низких температурах, не релаксируют упругие напряжения в кристалле, а напротив, создают их дополнительно.

Особенности формирования секториальной и зонарной неоднородностей в кристаллах, выращиваемых из растворов, описаны довольно подробно в работах [81, 84, 86-89]. В обобщающей работе [87] показано, что при послойном росте по дислокационно-спиральному механизму, который реализуется при невысоких пересыщениях при выращивании неорганических кристаллов из водных растворов, зонарная неоднородность в большей степени обусловлена конкуренцией вицинальных холмиков. Такие холмики формируются вокруг дислокационных источников ступеней и имеют полигональную форму, разбитую на секторы, отвечающие различным ориентациям ступеней (рисунок 1.28). Соответственно, каждый сектор характеризуется своей скоростью роста и своим коэффициентом вхождения примеси. Такая неоднородность была впервые описана в работе [88] и получила название «вицинальная секториальность».

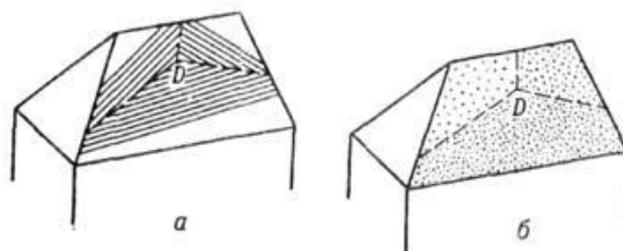


Рисунок 1.28 - Вицинальный холмик, образованный на грани ступенями трёх разных ориентаций вокруг винтовой дислокации D (а). Разные склоны холмика захватывают разные количества примеси (б) [81]

Также в работе [87] показано, что между секторами роста граней одной простой формы может наблюдаться разница параметров решетки. На рисунке 1.29 приведена карта вариаций параметра решетки z-среза кристалла KDP, на которой видно, что на границах секторов роста призмы разница параметров решетки имеется там, где контактируют полосы роста, образованные вицинальными секторами разных типов. Такая вицинальная секториальность также влияет и на секториальную неоднородность.

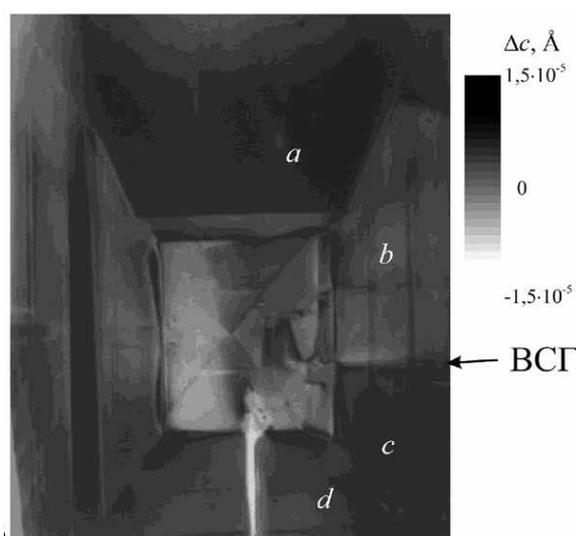


Рисунок 1.29 - Секториальная и вицинально-секториальная неоднородность в кристалле KDP: карта вариаций параметра решетки. ВСГ - вицинально - секториальная граница. Участки а и в образованы вицинальными секторами разных типов, а участки с и d – вицинальными секторами одного типа [87]

В случае роста смешанных кристаллов все виды неоднородностей, свойственные кристаллам, выращенным из раствора, усиливаются, поскольку два изоморфных компонента присутствуют в растворе в сопоставимых количествах.

В работах [61, 90] описаны исследования процессов дефектообразования в изоморфно-смешанных кристаллах, в которых также делается вывод о связи секториальной неоднородности и различной адсорбции изоморфных компонентов на гранях разных простых форм. В [90] при исследовании зависимости межсекториального различия содержания изоморфных

компонентов от среднего состава кристалла в системах $(\text{NH}_4)_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{NO}_3)_2$ выявлено, что она носит параболический характер с максимумом в середине ряда для системы $(\text{NH}_4)_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, со смещенным максимумом для системы $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и даже с инверсией знака для системы $(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{NO}_3)_2$. Такое поведение в [90] объясняется избирательной адсорбцией изоморфных компонентов и кинетикой их встраивания в грани разных простых форм. В этой работе получено выражение, связывающее коэффициенты распределения изоморфного компонента в гранях двух различных простых форм (1 и 2):

$$K_{eq-1} \cdot \frac{1 - x_{BAeq-1}}{x_{BAeq-1}} = K_{eq-2} \cdot \frac{1 - x_{BAeq-2}}{x_{BAeq-2}} = \frac{1 - y_B}{y_B} \quad (1.8)$$

где K_{eq-1} , K_{eq-2} - равновесные коэффициенты распределения в торце ступени грани 1 и 2, соответственно; x_{BAeq-1} , x_{BAeq-2} - концентрации компонента B в секторах роста грани 1 и 2 смешанного кристалла $(BC)A$, соответственно; y_B - концентрация компонента B в растворе.

Ярко выраженный характер зонарного и секториального строения смешанных кристаллов объясняется тем фактом, что изоморфные компоненты имеют разные коэффициенты вхождения в кристалл, и состав раствора меняется в процессе роста, соответственно меняя состав кристалла. Более сильная секториальность в сравнении с однокомпонентными кристаллами дополнительно связана с различным распределением изоморфных компонентов по разным граням кристалла [86].

При кристаллизации твердого раствора частицы (атомы, ионы, молекулы) одного из изоморфных компонентов в растворе, как правило, того, содержание которого меньше, могут служить стопорами для ростовых ступеней. Это тормозит рост кристалла, а при низких пересыщениях может

способствовать захвату включений по механизму, показанному на рисунках 1.25 и 1.26.

Еще одной особенностью смешанных кристаллов является возможное понижение их симметрии (дисимметризация). В структуре смешанного кристалла имеются кристаллографические позиции, которые могут быть заняты структурными единицами разного сорта. Эти кристаллографические позиции являются строго эквивалентными только в объеме кристалла. На поверхности кристалла они могут стать геометрически и энергетически неэквивалентными, что создает условия для их неодинакового, то есть упорядоченного заполнения структурными единицами. Возникшее на поверхности упорядоченное состояние затем переходит в объем кристалла. Оно является метастабильным, однако может сохраняться в кристалле длительное время вследствие очень низких скоростей диффузии в твердых телах. В результате происходит искажение структуры кристалла и понижение его симметрии [91].

1.3.2 Образование включений и их роль в релаксации упругих напряжений при росте кристаллов из растворов

Захват механических частиц при росте кристаллов из растворов определяется конкуренцией сил. На постороннюю частицу вблизи фронта кристаллизации с одной стороны действует сила, прижимающая ее к поверхности кристалла, с другой стороны – отталкивающая сила, обусловленная расклинивающим давлением, возникающим в тонком слое (10^{-5} ÷ 10^{-7} см) раствора между частицей и кристаллом [92-94]. Прижимающая сила имеет не только гидродинамическую составляющую, но также связана с эффектом увлечения частицы диффузионным потоком. Расклинивающее давление возникает в основном благодаря действию молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил, электростатических (дебаевских) сил и структурной

составляющей, обусловленной частичным упорядочением жидкости около твердых поверхностей [81].

В том случае, когда расстояние между частицей и поверхностью кристалла становится меньше некоторого критического расстояния, частица экранирует поверхность растущей грани от диффузионного потока. При этом снижается пересыщение раствора под частицей, что ведет к образованию на поверхности грани V-образного углубления [81].

Вероятность захвата инородных частиц зависит от нормальной скорости роста граней кристалла [95-96]. При скоростях, превышающих определенное значение, частица захватывается гранью кристалла, а при скорости ниже некоторого критического значения - полностью отталкивается ею. При промежуточных значениях скоростей роста возможен как захват, так и отталкивание частицы. Значение критической скорости, при которой происходит захват инородных частиц, увеличивается по мере уменьшения размера частиц, как при послойном, так и при нормальном росте кристалла [96].

В [97] исследовался захват частиц SiO_2 кристаллом KDP в статическом и динамическом режимах. Было обнаружено, что в обоих случаях захват частиц растущей гранью кристалла происходит при скоростях роста, превышающих некоторое критическое значение, которое зависит от размера частиц: чем меньше частицы, тем выше должна быть скорость роста. При скоростях, превышающих критические значения, влияние пересыщения и скорости роста кристалла на вероятность захвата частиц не существенно. Пересыщение раствора влияет главным образом на характер захвата частиц: при высоких пересыщениях захват частиц сопровождается образованием длинных каналов. Это объясняется развитием морфологической нестабильности грани в условиях зарождения высоких макроступеней. При более низких пересыщениях частицы захватываются либо с образованием вокруг них небольших ограненных включений, либо без их образования.

Захват маточной среды при росте из раствора осуществляется в результате потери гранью морфологической устойчивости. Классические механизмы захвата жидких включений обосновываются образованием на грани макроступеней. Питание торца ступени в окрестности наружного угла лучше, поэтому образуется нависающий тонкий слой, который и вызывает появление плоского включения (рисунок 1.30 а) [81].

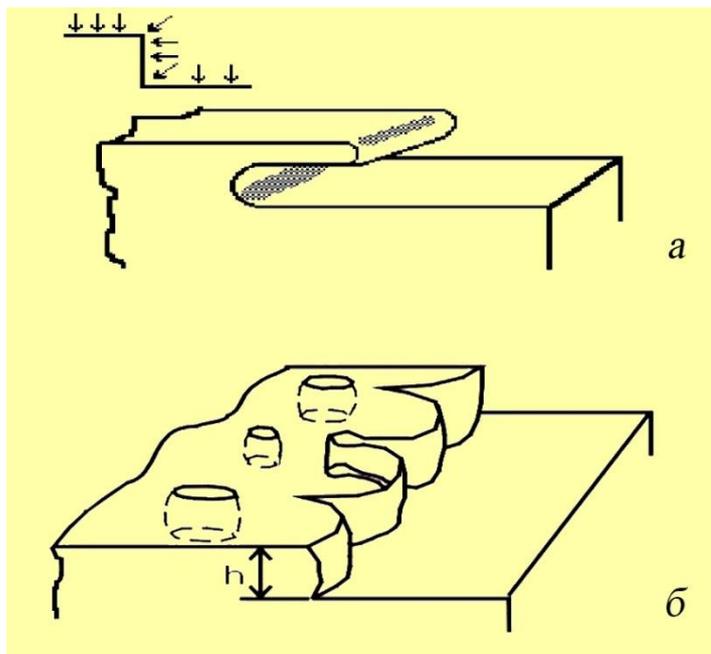


Рисунок 1.30 – Схемы образования включений: при неравномерном питании торца макроступени и образовании нависающего слоя (а), при потере устойчивости торца ступени, растущего по нормальному механизму (б) [81]

Другой механизм образования включений показан на рисунке 1.30 б. Когда высота макроступени h становится сопоставима со значением отношения коэффициента диффузии к кинетическому коэффициенту кристаллизации из раствора (D/β), то диффузионное поле вокруг этой ступени приближается к полю плоского фронта, и торец ступени теряет устойчивость [81].

В серии работ [81, 88-100] исследован и описан новый механизм захвата жидких включений, связанный с развитием морфологической неустойчивости в поле упругих напряжений в кристалле. При этом отмечается способность

включений релаксировать упругие напряжения в кристалле в соответствии с выводами работы [101].

При росте из расплава, когда кристалл достаточно пластичен, релаксация упругих напряжений происходит посредством образования дислокаций. Кристаллы, выращиваемые из растворов, обычно хрупкие, образование дислокаций в них затруднено и большие упругие напряжения как правило приводят к образованию трещин [102]. Таким образом в цитируемых работах речь идет о раскрытии полноценного механизма релаксации упругих напряжений при кристаллизации в растворах, альтернативного механизму образования дислокаций.

В [98] рассматривается образование включений раствора на гетерогранице при низкотемпературном жидкофазном эпитаксиальном наращивании кристалла KCSH на кристалл KNSH.

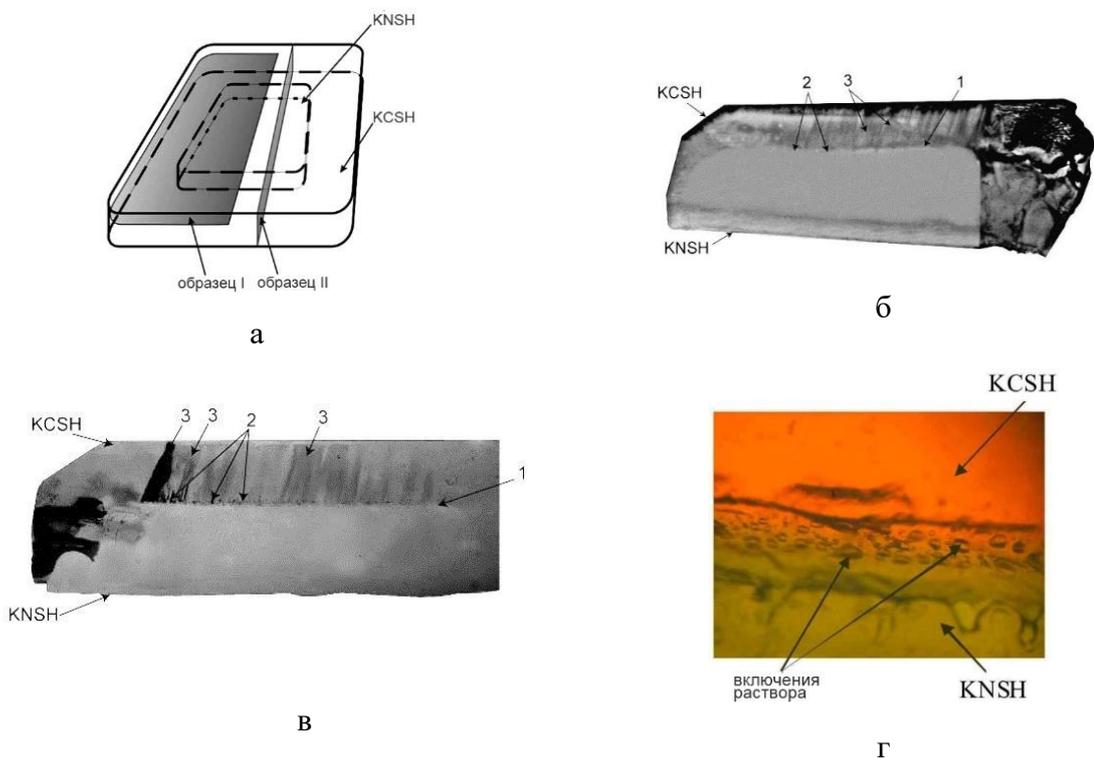


Рисунок 1.31 – Схема приготовления образцов из бикристалла KCSH/KNSH (а), топограммы образцов I (б) и II (в), фотография гетерограницы образца II (г); 1 – гетерограница, 2 – включения раствора, 3 – дислокации [98]

Из бикристалла были вырезаны образцы I и II (рисунок 1.31 а). На обеих топограммах на гетерогранице 1 присутствуют включения раствора 2 и пучки дислокаций 3, которые направлены под небольшим углом к нормали границы раздела (рисунки 1.31 б, в). Плотность включений составляет 10^5 - 10^6 см⁻² (рис. 1.31 г), плотность дислокаций в пучках также равна $\sim 10^5$ - 10^6 см⁻² при том, что обычно в кристаллах KNSH и KCSH она составляет $\sim 10^1$ - 10^2 см⁻². Поскольку трещин в бикристалле не возникло несмотря на достаточно большое несоответствие параметров решеток $\sim 0,5\%$ (таблица 1.7), в работе делается вывод, что образовавшиеся включения раствора эффективно снимают упругие напряжения.

Механизм захвата включений в низкотемпературных растворах исследовался в [99] *in situ* при эпитаксиальном наращивании слоев ACSH и KCSH на кристаллы ANSH и KNSH соответственно. Серия фотографий представлена на рисунках 1.32 и 1.33.

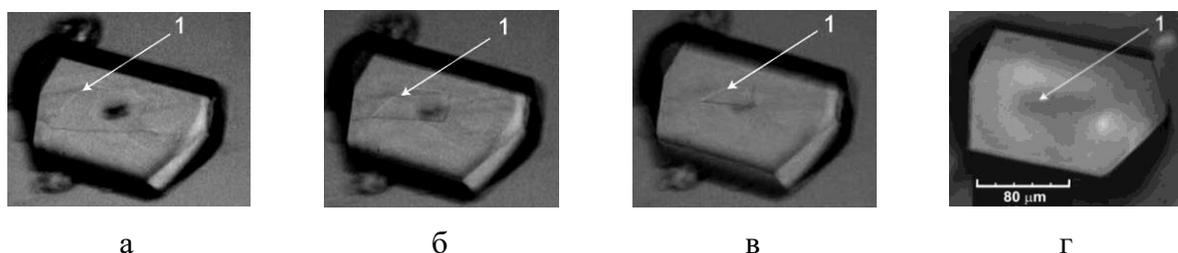


Рисунок 1.32 - Кристаллизация слоев ACSH на грани (110) ANSH: через 4 (а), 20 (б), 49 (в) и 319 (г) секунд после контакта с раствором ACSH; 1- макроступень [99]

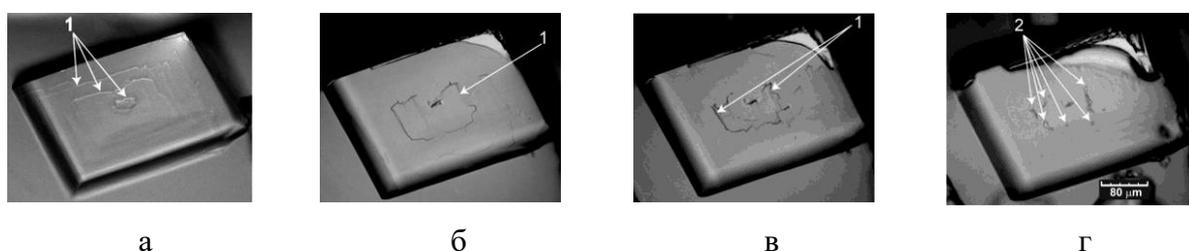


Рисунок 1.33 - Кристаллизация слоев KCSH на грани (001) KNSH: через 4 (а), 52 (б), 128 (в) и 358 (г) секунд после контакта с раствором KCSH; 1- макроступень, 2 - включения [99]

В обоих случаях генерация слоев начиналась с ребер кристалла, образуя макроступень микронной высоты. В системе АСШ/АНШ ступени практически прямые и схлопываются в центре образца без образования включений (рисунок 1.32), тогда как в системе КСШ/КНСШ ступени сильно изогнуты и образуют в центре образца ряд включений (рисунок 1.33). Следует отметить, что несоответствие параметров решеток кристаллов КСШ и КНСШ в несколько раз больше, чем в кристаллах АСШ и АНСШ (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Параметры решеток кристаллов АСШ, АНСШ, КСШ, КНСШ, КАР и RbAP

Параметр решетки	АСШ/АНШ [99]			КСШ/КНСШ [99]			КАР/RbAP [103]		
	АСШ	АНШ	Разница, %	КСШ	КНСШ	Разница, %	КАР	RbAP	Разница, %
Пр. группа	P2 ₁ /c			P2 ₁ /c			Pca2 ₁		
a, Å	9,25	9,241	0,097	9,045	8,98	0,72	6,47	6,55	1,23
b, Å	12,52	12,544	-0,192	12,193	12,159	0,275	9,61	10,02	4,3
c, Å	6,24	6,243	-0,048	6,146	6,125	0,342	13,26	12,99	2,1

Зависимость формы ступени от разницы в параметрах решетки объясняется в [80]. В [100] на примере рентгеновской топографии бикристалла КАР/RbAP показано, что в подложке вблизи края растущего слоя возникает область с неоднородной упругой деформацией — это зона релаксации упругих напряжений несоответствия между новым слоем и подложкой. Очевидно, что чем больше несоответствие параметров решетки слоя и подложки, тем сильнее деформация вблизи края слоя. В соответствии с уравнением (1.2) эффективное пересыщение в этой области уменьшается. Любой выступ, образовавшийся по какой-либо причине на торце слоя (макроступени), попадает в менее деформированную область с большим эффективным пересыщением и начинает расти быстрее, чем основная макроступень. Таким образом, морфологическая нестабильность развивается при высоком уровне несоответствия параметров решетки слоя и подложки, что и приводит к захвату включений.

Другими словами, захват включений, инициированный упругими напряжениями, возникающими во время роста кристаллов, в конечном итоге приводит к релаксации напряжений на этих включениях. Это подтверждается экспериментом по выращиванию кристалла RbAP на кристалле KAP [80]. Несоответствие параметров решетки в системе RbAP/KAP в 20–40 раз больше, чем в системе AСSH/ANSH (таблица 1.7), поэтому одного слоя включений недостаточно для устранения напряжений на гетерогранице. В результате образуется большая область включений толщиной в несколько миллиметров (рисунок 1.34).

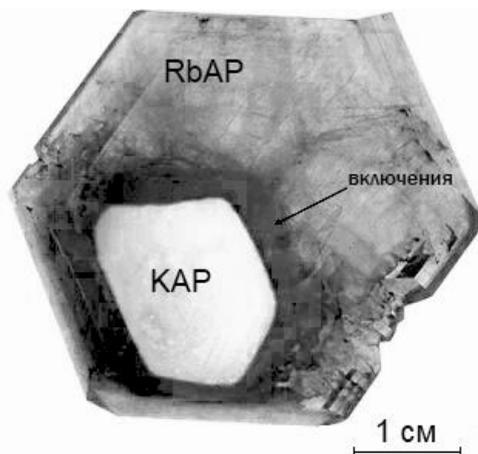


Рисунок 1.34 – Фотография бикристалла RbAP/KAP [80]

1.3.3 Аномалии свойств смешанных кристаллов

В работах [104, 105] подробно исследован характер зависимости свойств кристаллов KCNSH от состава. Поскольку в габитусе ограниченных кристаллов KCNSH большую площадь имеют грани $\{110\}$ и $\{001\}$, был проанализирован состав в каждом из этих секторов роста. Было обнаружено, что зависимости температуры дегидратации и микротвердости от состава образца носят не монотонный характер, а имеют максимумы (рисунок 1.35). Стоит отметить, что немонотонный характер зависимости температуры дегидратации от состава кристалла также наблюдался и в системе AСNSH (рисунок 1.11 а) [52].

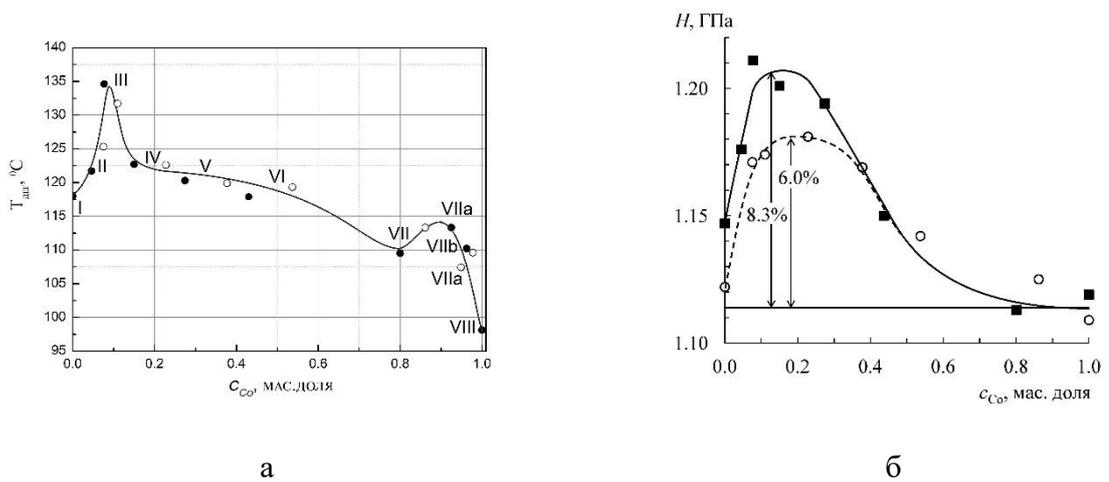


Рисунок 1.35 – Зависимость температуры дегидратации (а) и микротвердости (б) от содержания кобальта в кристалле (сектор {110} – светлые точки, сектор {001} – темные точки) [105]

В работе [104] были экспериментально определены обобщенные термодинамические коэффициенты распределения для секторов роста граней {110} и {001} – $K_{110} \approx 3,3 \pm 0,1$ и $K_{001} \approx 5,3 \pm 0,2$, на основе которых была рассчитана зависимость разницы состава кристалла в секторах роста ΔC_{Co} от состава маточного раствора C_{Co} (рисунок 1.36):

$$\Delta C_{Co} = C_{Co} (1 / (3,3 - 2,3 C_{Co}) - (1 / (5,3 - 4,3 C_{Co}))) \quad (1.9)$$

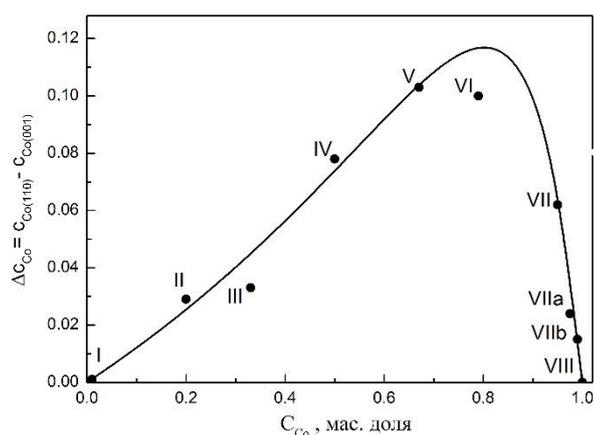


Рисунок 1.36 – Разница концентраций ΔC_{Co} в зависимости от концентрации C_{Co} в растворе: точки – данные из эксперимента, линия – расчет на основании коэффициентов распределения K_{110} и K_{001} [105]

На график также нанесены точки, найденные из эксперимента по исследованию состава кристаллов KCNSH в различных секторах роста. В работе [105] указано, что самым несовершенным из всех кристаллов был кристалл, у которого разница Δc_{Co} самая высокая (около 10 масс. %), а в кристаллах с незначительной Δc_{Co} (около 3 масс. %) дефекты практически отсутствовали. Был сделан вывод, что секториальная неоднородность в кристаллах KCNSH обусловлена термодинамическими факторами, которые определяются разницей коэффициентов распределения для разных секторов. Однако график на рисунке 1.36 не объясняет нелинейной зависимости физических свойств кристаллов KCNSH с двумя максимумами (рисунок 1.35). Ответ был получен с помощью рентгеноструктурного анализа образцов (рисунок 1.37).

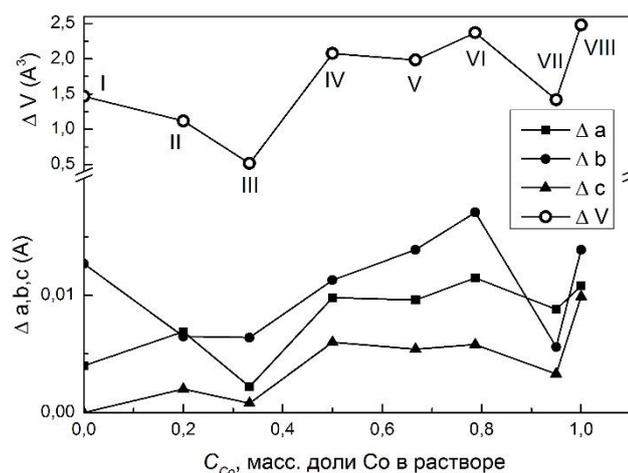


Рисунок 1.37 – Разница параметров решетки и объемов элементарной ячейки в секторах роста $\{110\}$ и $\{001\}$ в зависимости от концентрации Co в растворе [105]

На этих графиках два минимума хорошо согласуется с положением максимумов на рисунке 1.35, что говорит и взаимосвязи разницы параметров ячейки в разных секторах роста с общей дефектностью кристалла и с изменением их свойств. Таким образом, в [105] делается вывод о том, что повышение секториальной неоднородности кристаллов KCNSH, а вместе с

ней и вероятное увеличение числа включений и дислокаций, ускоряет процесс дегидратации и приводит к понижению микротвердости образцов.

1.3.4 Мозаичная микронеоднородность смешанных кристаллов

При росте смешанных кристаллов, когда кристалл контактирует с неравновесным раствором, протекает реакция изоморфного замещения, представляющая собой сложный разнонаправленный процесс одновременного растворения кристаллов и роста другой кристаллической фазы (см. п. 1.2.2). Это приводит к превращению поверхности кристалла в мозаику из хаотично чередующихся участков различного состава. В результате в объеме кристалла образуется мозаичная микронеоднородность - новый тип неоднородности, который встречается только в смешанных кристаллах.

Впервые она была обнаружена в кристаллах $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}(\text{Br},\text{Cl})$ и $(\text{K},\text{Rb})\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ с помощью рентгеновской микротомографии [106-109] (рисунок 1.38). Характерный размер мозаики равен $\sim 50\text{--}100$ мкм.

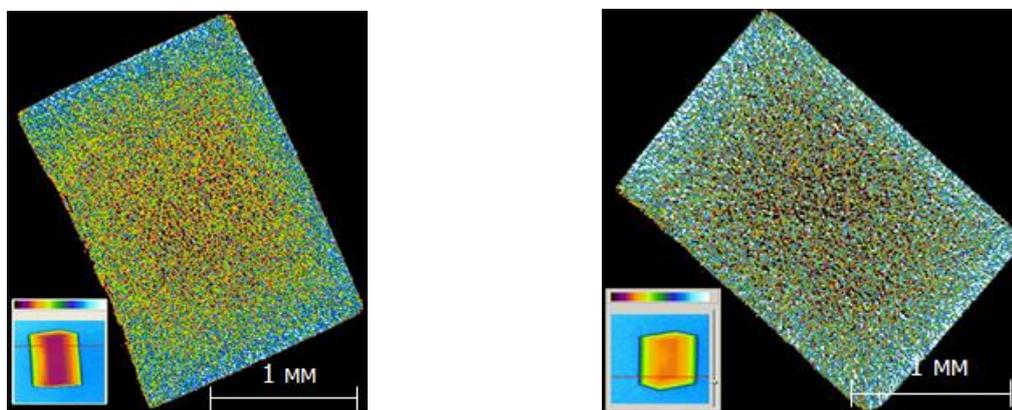


Рисунок 1.38 – Мозаичная неоднородность в системе $\text{K}(\text{Br},\text{Cl})$ [109]

1.4 Особенности исследования оптических свойств и температуры начала дегидратации кристаллов солей Туттона и α -NSH

1.4.1 Влияние дефектов и примесей в кристаллах солей Туттона и α - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на их оптические спектры

Одной из основных причин поглощения излучения кристаллами являются примеси. В работе [25] был проведен анализ влияния примесей на структурное совершенство и оптическое пропускание кристаллов α - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Методом искровой масс-спектрометрии исследовался примесный состав кристаллов α -NSH, выращенных методом снижения температуры раствора с использованием одного реактива, но при разных режимах роста: ускоренном с $R_{[001]} \approx 5-7$ мм/сут и медленном с $R_{[001]} \approx 1-1,5$ мм/сут. 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 было ниже предела обнаружения и составило менее 10^{-4} масс. %. В наибольших количествах ($>1 \times 10^{-3}$ масс. %) присутствуют примеси Zn, Co, Cu, I, F, Cl. В меньших количествах обнаруживаются Mg, Ca, Fe, Al, Si, B. Однако подробный анализ оптических спектров и данных о содержании примеси в образцах не выявил какой-либо корреляции между изменением пропускания и концентрацией той или иной примеси.

С другой стороны, неоднородное распределение примесей вносит ощутимый вклад в снижение пропускания кристаллов [25], поскольку возникающие при этом упругие напряжения приводят к локальным изменениям показателя преломления [59]. На рисунке 1.39 представлены спектры пропускания кристаллов α -NSH, выращенных с различными скоростями [24].

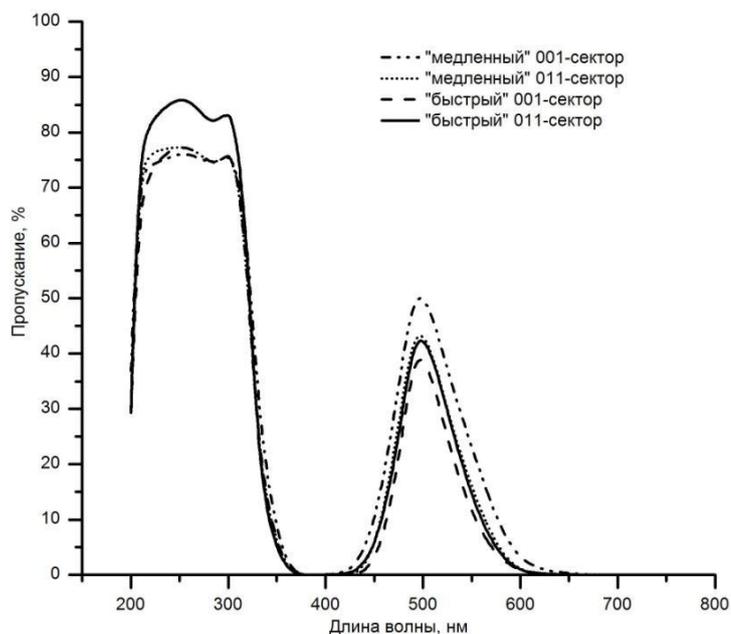


Рисунок 1.39 – Спектры пропускания секторов роста $\{011\}$ и $\{001\}$ ускоренных и медленных кристаллов α -NSH [24]

Рентгеновские топограммы этих кристаллов приведены на рисунке 1.40 [24]. Наличие полос зонарной неоднородности (ЗН) в секторе роста $\{011\}$ (тетрагональная дипирамида) «медленного» кристалла может быть причиной снижения пропускания в видимой области спектра в сравнении с сектором $\{001\}$ (пинакоид) при одинаковом пропускании в УФ области (рисунок 1.40 б). В секторе роста $\{011\}$ «быстрого» кристалла при обоих векторах дифракции отсутствуют изображения каких-либо дефектов (рисунок 1.40 в, г), что согласуется с наивысшей прозрачностью сектора $\{011\}$ этого кристалла (рисунок 1.39) в УФ диапазоне.

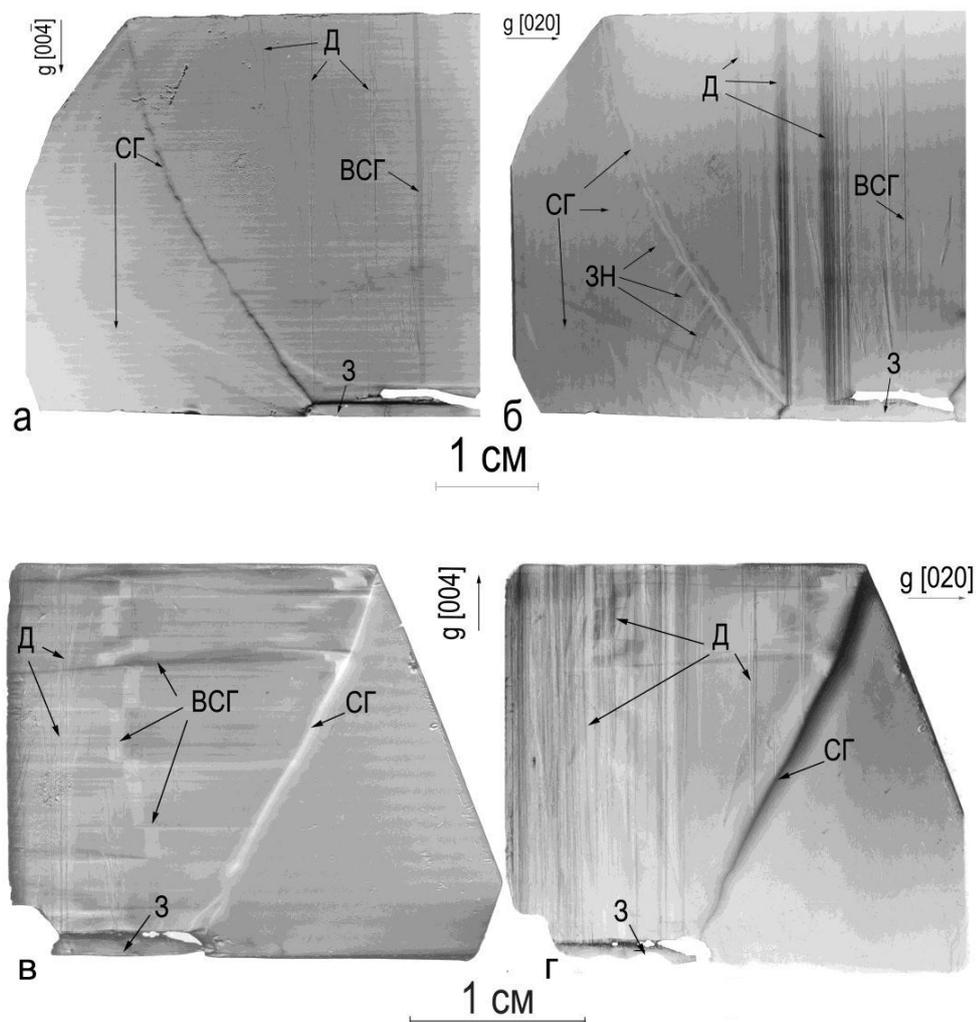


Рисунок 1.40 – Проекционные рентгеновские топограммы (100)-срезов кристаллов α -NSH, выращенных традиционным («медленным») (а, б) и ускоренным методами (в,г) [24]

Выше упоминалось, что существенным фактором, влияющим на снижение пропускания, может быть наличие в кристаллах рассеивающих центров, таких как включения. В п. 1.3.2 было показано, что в бикристаллической композиции KCSH/KNSH на гетерогранице образуются включения раствора с плотностью около $5 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$, что приводит к снижению пропускания в УФ диапазоне примерно на 40 % [59]. Также в работе [110] при эпитаксиальном наращивании кристалла KCSH на кристалл KNSH была выявлено уменьшение пропускания в УФ диапазоне при повышении дефектности кристаллического слоя вблизи гетерограницы.

Как указывалось в п. 1.1, спектры пропускания кристаллов α -NSH и солей Туттона определяются свойствами шестиводных комплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ввиду сходства структурных мотивов этих кристаллов, можно полагать, что влияние примесей на спектры пропускания кристаллов солей Туттона (в том числе смешанных) будет таким же незначительным, как и в кристалле α -NSH. Однако, как отмечалось в п. 1.3.1, смешанные кристаллы характеризуются сильной композиционной неоднородностью, что приводит к генерации высоких упругих напряжений и, как следствие, к образованию включений. Скорее всего, именно большое содержание дефектов (включений) является причиной низкой или сопоставимой с видимым диапазоном длин волн прозрачности в УФ области кристаллов ACNSH и KCNSH, описанных в работах [47-49, 51-52].

1.4.2 Особенности определения температуры начала дегидратации кристаллов солей Туттона

Дегидратация кристаллогидратов является неравновесным процессом, поэтому на его протекание существенное влияние оказывают условия эксперимента. Вообще говоря, дегидратация кристалла происходит при любой температуре, однако помимо температуры на скорость потери кристаллом массы влияет скорость диффузии воды из его объема к поверхности и скорость ее испарения с поверхности кристалла. Дефекты структуры облегчают миграцию молекул воды. Например, в [111, 112] было показано, что участки дегидратации с большей вероятностью зарождаются в местах выхода дислокаций на поверхность, при этом, чем выше плотность дислокаций, тем выше скорость дегидратации в изотермическом процессе. В [25] проведен подробный анализ факторов, влияющих на скорость реакции разложения, на примере кристалла α -NSH. Было показано, что существенное влияние оказывают следующие параметры: структурное совершенство кристалла, его масса, объем и форма, состояние поверхности, состав атмосферы и давление

над поверхностью образца, температурная область дегидратации, скорость изменения температуры нагрева.

В работе [113] методами ИК спектроскопии, рентгеновской порошковой дифрактометрии и оптической микроскопии проведены детальные исследования неизотермической дегидратации как на поверхности, так и во внутренних слоях образцов $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Было показано, что на первом этапе на поверхности кристалла образуется жидкая фаза – пересыщенный водный раствор, которая постепенно захватывает всю поверхность и затрудняет выход воды из внутренних областей кристалла. После этого из-за повышения давления паров воды во внутренних слоях кристалла начинается образование трещин, которые служат каналами для диффузии воды к поверхности. Число и размер трещин возрастают с увеличением скорости нагрева кристаллов, соответственно ускоряется и процесс потери массы кристаллом. Таким образом, еще одним фактором, влияющим на скорость дегидратации кристалла, являются его механические свойства – чем выше трещиностойкость кристалла, тем выше будет температура, при которой начинается ускоренное снижение массы кристалла (регистрируемая в термогравиметрическом эксперименте как «температура начала дегидратации»).

В работе [25] были сформулированы условия проведения экспериментов для корректного сравнения температурной устойчивости различных кристаллов методом термогравиметрии:

- 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 температуры начала дегидратации лучше использовать поликристаллические порошки с фиксированным размером зерна.

В той же работе были приведены температуры начала дегидратации гексагидратов сульфатов переходных металлов, полученные при разных условиях проведения экспериментов (таблица 1.8).

Таблица 1.8 - Температуры начала дегидратации α -NSH и солей Туттона, измеренные при разных условиях проведения термогравиметрических экспериментов [25]

Кристалл	α -NSH	KNSH	RNSH	CNSH	ANSH	KCSH
Т _{дег} , °С	поликристаллические образцы, скорость нагрева 5 К/мин					
	+54	+62	+76	+73	+62	+59
	монокристаллические образцы, скорость нагрева 5 К/мин					
	+79	+100	+109	+107	+97	+86
	монокристаллические образцы, скорость нагрева 0,12 К/мин					
	+42	+48	+66	+62	+48	+47

При скорости нагрева 0,12 К/мин не наблюдались явные эндотермические пики, а обнаруженные тепловые аномалии находились чуть выше уровня фонового сигнала. Поэтому можно считать, что такие условия близки к равновесным и температура начала дегидратации, определенная при медленном нагреве, находится ближе к истинному значению.

Различие температур начала разложения монокристаллических и порошкообразных образцов одноименных соединений объяснялось различной кинетикой зародышеобразования на поверхностях монокристалла и порошка. Поскольку при уменьшении размера частиц (в случае порошка) площадь поверхности кристалла резко возрастает, то скорость реакции образования новой фазы увеличивается, то есть при непрерывном нагреве регистрируемое начало изменения массы для образцов порошка будет начинаться при более низкой температуре, чем для монокристаллических образцов при тех же условиях эксперимента.

Однако во всех экспериментах соотношение температур разложения различных кристаллов сохранялось, поэтому в работе [25] был сделан вывод,

что скорость нагрева 5 К/мин и поликристаллическая форма образца достаточны для оценки термостабильности кристаллов.

Выводы к Главе 1 и постановка задачи

Анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Кристаллы, используемые в качестве оптических материалов в приборах солнечно слепой технологии, должны обладать следующими свойствами:

- высокая прозрачность в УФ диапазоне оптического спектра на длинах волн 250-280 нм;

- высокая оптическая плотность в нерабочих областях оптического спектра;

- температура разложения кристаллов должна быть выше верхнего предела рабочего диапазона оптических фильтров (+60 °С).

2. На данный момент в качестве оптических фильтров УФ диапазона применяются следующие кристаллы: α -гексагидрат сульфата никеля (α -NSH), гексагидрат сульфата калия никеля (KNSH) и гексагидрат сульфата калия кобальта (KCSH). Однако спектры пропускания этих кристаллов характеризуются высоким пиком пропускания в видимой области, положение которого зависит от того, какой ион, кобальта или никеля, входит в состав кристалла.

3. Имеющиеся в литературе данные показывают, что в спектрах пропускания кристаллов KCNSH происходит ослабление паразитных полос пропускания в окрестности длин волн 490 нм и 710 нм, что показывает потенциальную возможность подавления видимого диапазона в оптических фильтрах на основе этих кристаллов. Однако при этом также снижается пропускание в УФ области. Поскольку измерения проведены на тонких образцах низкого структурного совершенства, не представляется возможным оценить реальную эффективность таких оптических фильтров.

4. Термическая устойчивость смешанных кристаллов KCNSH любого состава превосходит термическую устойчивость кристаллов KCSH и α -NSH.

5. В литературе отсутствуют сведения о фазовых равновесиях в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$, кинетике роста и дефектах структуры кристаллов KCNSH, имеются фрагментарные данные о зависимости состава кристаллов от состава растворов и данные о совместной растворимости солей KCSH и KNSH только при двух температурах - 30 и 50 °С.

6. Получение достаточно крупных смешанных кристаллов хорошего оптического качества затруднено из-за специфики роста в многокомпонентных системах. Из-за большего числа степеней свободы при кристаллизации и различных коэффициентов распределения изоморфных компонентов, занимающих эквивалентные положения в кристалле, смешанные кристаллы характеризуются повышенной неоднородностью в сравнении с однокомпонентными кристаллами.

7. В смешанных кристаллах обнаружен новый тип композиционной неоднородности – мозаичная неоднородность, которая характеризуется чередованием участков различного состава на поверхности грани растущего кристалла.

8. Высокие упругие напряжения в водорастворимых кристаллах приводят к захвату включений раствора, которые снимают эти напряжения.

9. Наличие примесей в кристаллах солей Туттона скорее всего, по аналогии с кристаллом α -NSH, не будет оказывать существенного влияния на величину пропускания, тогда как неоднородность состава приводит к генерации упругих напряжений и захвату включений раствора, которые служат центрами рассеяния и снижают прозрачность кристаллов. Таким образом, в качестве рабочей гипотезы разумно принять следующее утверждение: для увеличения пропускания кристаллов KCNSH в УФ области

необходимо снизить величину неоднородности их состава до приемлемого уровня.

Таким образом, обзор литературных данных позволяет сформулировать следующие направления исследований, которые необходимо провести для достижения основной цели исследовательской работы и поставленных задач:

1) исследовать фазовые равновесия в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$, в том числе совместную растворимость изоморфных компонентов $KCSH$ и $KNSH$ в воде в широком интервале температур, зависимость состава кристаллов $KCNSH$ от состава маточного раствора и кинетику их роста; определить условия кристаллизации $KCNSH$;

2) исследовать реальную структуру кристаллов $KCNSH$, выявить основные типы их композиционной неоднородности, определить механизмы и условия ее формирования и способы подавления;

3) исследовать оптические свойства, термическую устойчивость и механические свойства смешанных кристаллов $KCNSH$ в зависимости от условий роста;

4) подобрать оптимальные условия и методики роста для получения смешанных кристаллов $KCNSH$ высокого структурного совершенства, обеспечивающих высокие эксплуатационные характеристики оптических фильтров;

5) изготовить из кристалла $KCNSH$ экспериментальные оптические элементы диаметром не менее 20 мм и оценить их эффективность.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ВЫРАЩИВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ KCNSH

2.1 Построение изотерм совместной растворимости $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в воде

Определение точек на диаграмме растворимости трехкомпонентной системы KCSH – KNSH – H_2O проводилось на микрокристаллизационной установке, основной частью которой является термостатируемая кварцевая кювета (рисунок 2.1) [114]. Оптическая система 2 и система ламп 4 позволяет наблюдать за процессами на поверхности кристалла 6 в отраженном и проходящем свете.

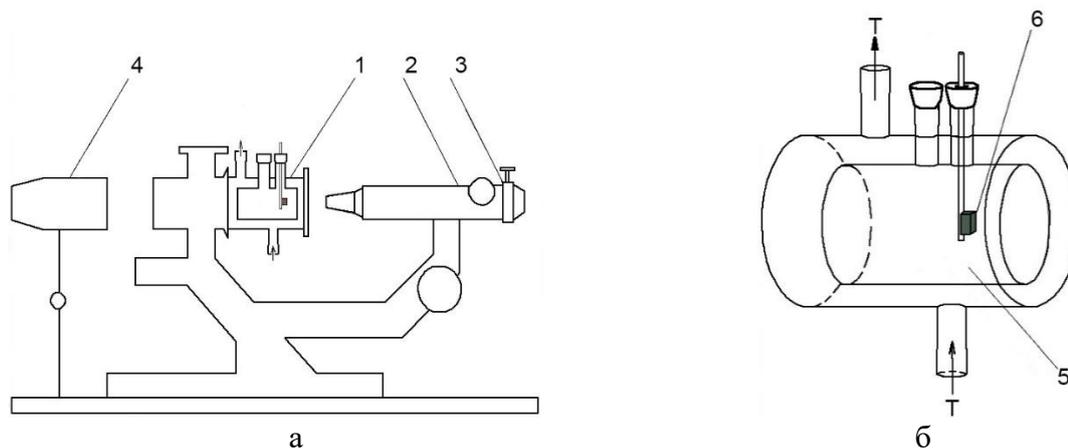


Рисунок 2.1 - Схема установки для определения точек на диаграмме растворимости трехкомпонентной системы KCSH – KNSH – H_2O . а – общий вид; б – кювета с кристаллом в растворе. 1 – кварцевая кювета, 2 – оптическая система, 3 – блок сопряжения, 4 – система ламп, 5 – внутренняя полость кюветы с раствором, 6 – кристаллический образец

Исходный раствор каждого состава готовили путем растворения солей KCSH и KNSH, взятых в заданном соотношении, в тридистиллированной воде. Затем отбирали аликвотную часть раствора, разбавляли её известным количеством воды и с помощью микрокристаллизационной установки определяли температуру насыщения полученного раствора. В качестве образцов использовали кристаллы KCNSH, полученные спонтанной кристаллизацией из раствора заданного состава.

Полученный раствор заливали в кювету 1 и помещали в нее образец 6, приклеенный к стеклянной палочке. Изменяя температуру раствора, фиксировали в отраженном свете признаки роста/растворения кристалла (заострение/скругление ребер, движение макроступеней, направление конвективных потоков). За точку насыщения раствора принимали среднее значение минимального температурного интервала (обычно 0,1 °С), на нижней и верхней границе которого фиксировались рост и растворение образца, соответственно.

2.2 Приготовление растворов

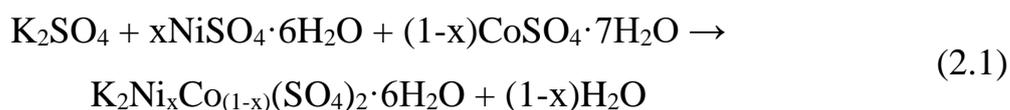
Маточные растворы синтезировали смешением трех солей: сульфата кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и сульфата калия (K_2SO_4), растворенных по отдельности в тридистиллированной воде. Температура насыщения раствора варьировалась от 40 °С до 50 °С.

При синтезе растворов использовали реактивы, указанные в таблице 2.1, и трижды дистиллированная вода.

Таблица 2.1 - Характеристики реактивов, используемых в работе

№ п/п	Химическая формула	Марка реактива
1	K_2SO_4	Sharlau, reagent grade, ACS; Acros Organics, ACS
2	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sharlau, reagent grade, ACS; «Балтийская мануфактура», ХЧ
3	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sharlau, reagent grade, ACS; «Балтийская мануфактура», ХЧ

Количество реактивов рассчитывали по уравнению (2.1) в соответствии с политермами растворимости солей KCNSh с различным соотношением $[\text{KCSH}]:[\text{KNSH}]$ в трехкомпонентной системе $\text{KNSH} - \text{KCSH} - \text{H}_2\text{O}$:



Часть раствора резервировали для получения путем испарения растворителя при комнатной температуре затравочных и пробных кристаллов.

2.3 Методика выращивания кристаллов из водных растворов методом снижения температуры на открытой платформе

Синтезированный раствор заливали в термостатируемый кристаллизатор и уточняли его температуру насыщения, помещая в него пробный кристалл и варьируя температуру. При установленной температуре насыщения раствор выдерживали в течение нескольких суток, затем его фильтровали через трековую мембрану с диаметром пор 0,2 мкм.

В качестве затравочных кристаллов использовались спонтанно выпавшие кристаллы KCNSH без видимых дефектов, полученные в чашках Петри. На рисунке 2.2 представлена схема кристаллизационной установки для роста кристаллов методом снижения температуры раствора.

Затравочный кристалл приклеивали на платформу, которую помещали в кристаллизатор. Затем в него заливали отфильтрованный раствор, перегретый на 10 - 15 °С выше температуры насыщения, и охлаждали до температуры начала кристаллизации $T_{\text{нач}} < T_{\text{нас}}$.

Для поддержания температуры раствора использовали малоканальный многофункциональный регулирующий микропроцессорный термоконтроллер Ремиконт Р-130 и одноканальный термоконтроллер СУКРУС (точность поддержания температуры раствора $\pm 0,02$ °С для Ремиконта и $\pm 0,01$ °С для СУКРУСа). В процессе роста температуру снижали по заданной программе.

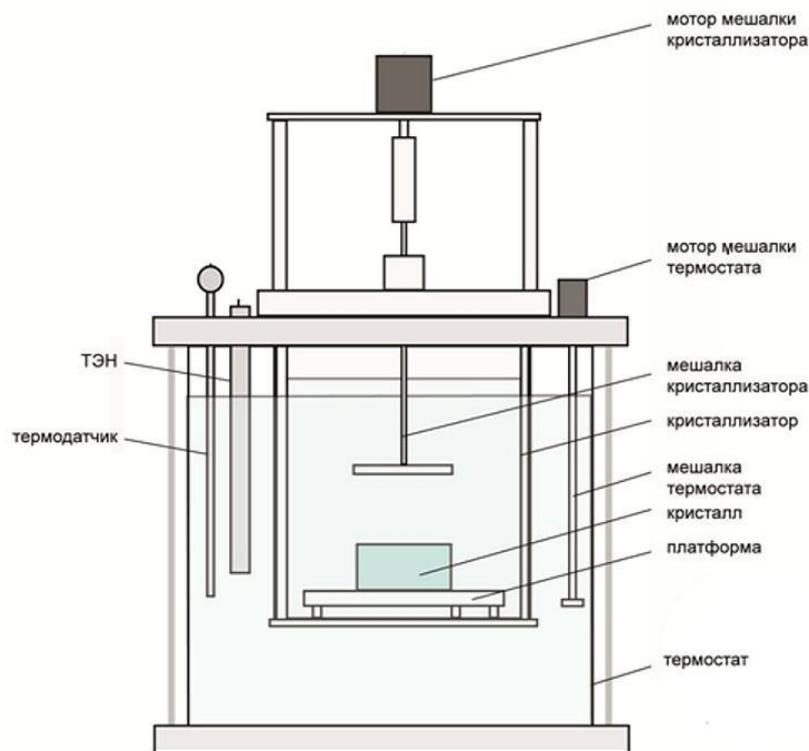


Рисунок 2.2 – Схема кристаллизационной установки для выращивания кристаллов методом снижения температуры раствора

2.4 Рентгеноструктурный анализ кристаллов¹

Полученные методом спонтанной кристаллизации монокристаллы KCNSH исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Путем обкатки им придавали сферическую форму, диаметр образцов составлял 0,32-0,34 мм. Прецизионные дифракционные эксперименты проводили при температуре 295 К на рентгеновском дифрактометре Xcalibur S с излучением MoK_α ($\lambda=0,71069 \text{ \AA}$). Для каждого образца было измерено не менее 101208 отражений в интервале углов Брэгга $0 - 53,75^\circ$. Интегрирование дифракционных пиков, коррекция на фактор Лоренца и поляризацию излучения были проведены в комплексе программ CrysAlis [115]. Структуры были уточнены с помощью программы JANA 2006 [116] методом наименьших

¹ Дифракционные эксперименты и уточнение структуры были выполнены Н.И. Сорокиной и А.М. Антипиным (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)

квадратов по квадрату структурной амплитуды (F2). При учёте экстинкции наилучший результат дала модель Беккера-Коппенса – разориентировка блоков мозаики [117].

2.5 Рентгеновская топография

Изучение характерных особенностей реальной структуры смешанных кристаллов KCNSH проводили методом рентгеновской топографии по Лангу [118] на установке ДТС (СКБ ИК АН СССР) (рисунок 2.3). Образец представляет собой пластину толщиной около 1 мм, химически отполированную до получения визуально гладкой поверхности.



Рисунок 2.3 - Схема установки для съемки топограмм по методу Ланга

Образец устанавливают на гониометре, обеспечивающем возможность поворота образца вокруг трех осей. Гониометр с образцом и фотопластинка для регистрации изображения во время экспозиции перемещаются таким образом, чтобы коллимированный рентгеновский пучок сканировал образец. Образец устанавливают в положение, при котором отражающие плоскости оказываются под углом Брэгга Θ_B к падающему на них пучку. По закону Брэгга:

$$\sin \Theta_B = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2.2)$$

где n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения, d – межплоскостное расстояние.

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

При съемке топограмм по методу Ланга использовалось характеристическое излучение $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ с длиной волны $\lambda=0,0709$ нм. Съемку проводили на фотопластинки для ядерных исследований Р-50 с толщиной эмульсии 50 мкм. Время экспозиции выбиралось в зависимости от размеров образца и интенсивности отраженного пучка.

2.6 Исследование спектров пропускания

Из исследуемого кристалла вырезали образец, шлифовали и полировали две параллельные грани на алмазном порошке. Для измерения спектров пропускания образцов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра 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.

Для повышения точности результатов перед каждым измерением выполняли калибровку спектрофотометра.

2.7 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические измерения проводили при помощи синхронного термоаналитического комплекса STA 449F1 Jupiter на сенсоре S типа (Pt/Pt-Rh) в платино-родиевых тиглях с крышками в инертной атмосфере в интервале температур 40-120 °С.

Для корректного сравнения термической устойчивости образцов условия термогравиметрических измерений во всех экспериментах были одинаковыми. В качестве образцов использовали свежесколотые кристаллические образцы с чистой поверхностью. Скорость нагрева составляла 1 К/мин. Обработка полученных результатов проводили с помощью программного обеспечения “Proteustermal Analysis”. Температуру дегидратации кристаллов определяли по началу отклонения кривой потери массы от первоначального значения (рисунок 2.4).

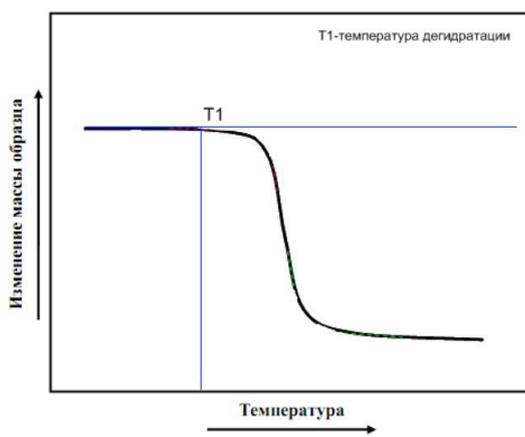


Рисунок 2.4 - Схема определения температуры дегидратации

2.8 Атомно-эмиссионный анализ

Соотношение кобальта и никеля в кристалле определяли с помощью атомно-эмиссионного анализа на спектрометре Varian 720-ES. Каждый образец растворяли в 10 мл деионизованной воды со следующими параметрами: удельное сопротивление 18,2 МОм·см, ТОС 2 ppb. Концентрацию кобальта определяли по интенсивности семнадцати, а концентрация никеля — пятнадцати спектральных линий оптического диапазона. Полученные значения усредняли по аналитическим линиям методом неравноточных измерений с учетом аппаратных погрешностей.

2.9 Лазерная интерферометрия *in situ*

Изучение морфологии и кинетики роста кристаллов KCNSH проводили на интерферометре Майкельсона, одним из плеч которого была жидкостная ячейка с растущим кристаллом. Это позволяло наблюдать *in situ* изменения рельефа поверхности растущего кристалла [119, 120]. Схема установки приведена на рисунке 2.5.

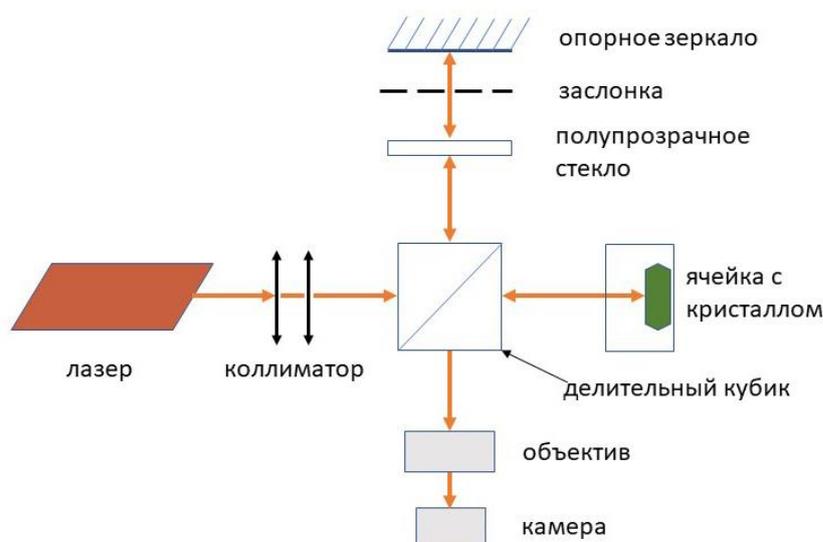


Рисунок 2.5 – Схема установки для изучения морфологии и кинетики роста кристаллов KCNSH

В качестве источника излучения использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda = 0,6328$ мкм. Световой луч, проходя через делительный кубик, разделяется на два, один из которых отражается от грани кристалла и называется предметным, а другой идет на опорное зеркало. Затем оба луча возвращаются на делительный куб, и разность их хода формирует интерференционную картину. Поскольку интенсивность отражения от кристалла намного меньше, чем от опорного зеркала, на пути опорного луча использовалось полупрозрачное стекло для регулировки яркости. Размер изображения регулировался с помощью изменения расстояния от объектива до камеры. Использование заслонки на пути опорного луча перекрывало его

обратный ход, что позволяло наблюдать изменение поверхности кристалла без интерференции.

Один период изменения интерференционной картины, т.е. расстояние между двумя соседними светлыми или темными полосами, соответствует перепаду высот, равному:

$$\Delta h = \frac{\lambda}{2n} \quad (2.3)$$

где n – показатель преломления раствора. В наших экспериментах использовались значения показателя преломления для раствора KDP $n \approx 1,4$, так как показатели преломления растворов KCNSH не известны. Таким образом, разность высот рельефа $\Delta h \approx 0,23$ мкм.

При росте кристалла ступени перемещаются от вершины холмика к краю грани с тангенциальной скоростью [121]:

$$v = \frac{\beta \Omega C_e s}{1 - \Omega C} \approx \frac{\beta \Omega C_e s}{1 - \Omega C_e} \approx \beta \Omega C_e \sigma \quad (2.4)$$

где β - кинетический коэффициент ступени, Ω - удельный объем частицы в кристалле, C_e и C - равновесная концентрация вещества и его действительная концентрация в растворе, соответственно, $\sigma = \frac{C - C_e}{C_e}$ - относительное пересыщение. Величина $s = \frac{\Delta \mu}{kT} = \ln(\sigma + 1)$ представляет пересыщение в термодинамической трактовке. Очевидно, при малых σ выполняется соотношение $\sigma \approx s$.

Скорость роста грани вдоль нормали к сингулярной плоскости (нормальная скорость роста):

$$R = pv \quad (2.5)$$

где p - наклон вицинальной поверхности к сингулярной грани.

Если вицинальный холмик образован группой из m дислокаций с суммарной винтовой составляющей их векторов Бюргерса mh , то, в соответствии с [121], наклон вицинального холмика:

$$p = \frac{mh}{19r_c + 2L} = \frac{mhkT \ln(\sigma + 1)}{19\Omega\alpha_s + 2LkT \ln(\sigma + 1)} \approx \frac{mhkT\sigma}{19\Omega\alpha_s + 2LkT\sigma} \quad (2.6)$$

здесь $2L$ - периметр дислокационного источника ступеней, $r_c = \frac{\Omega\alpha_s}{kT \ln(\sigma+1)} \approx \frac{\Omega\alpha_s}{kT\sigma}$ - критический радиус двумерного зародыша, k - постоянная Больцмана, T - температура, α_s - поверхностная энергия торца ступени. Нормальная скорость роста при этом с учетом уравнения (2.4) при малых пересыщениях:

$$R \approx \frac{\beta\Omega C_e mhkT\sigma^2}{19\Omega\alpha_s + 2LkT\sigma} \quad (2.7)$$

В экспериментах определяли тангенсы углов наклона p склонов вицинального холмика в направлениях $[001]$ и $[110]$ - по периоду интерференционных линий и нормальную скорость роста R - по скорости движения линий. Тангенциальная скорость движения ступеней v рассчитывалась из формулы (2.5).

Перед проведением экспериментов была измерена зависимость нормальной скорости роста кристалла R от скорости потока раствора V для определения момента выхода процесса роста на кинетический режим, когда лимитирующим фактором является не доставка вещества к фронту кристаллизации, а рост кристалла (рисунок 2.6). Переход в кинетический режим происходит при $V \approx 37$ см/с.

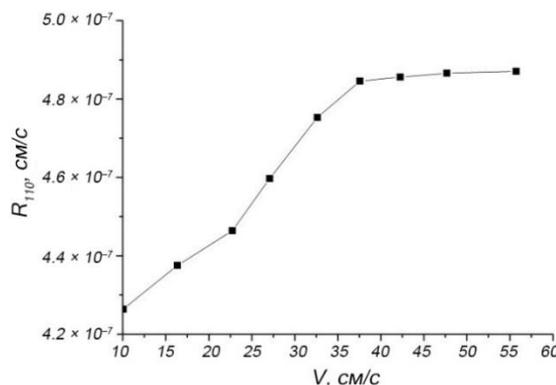


Рисунок 2.6 - Зависимость нормальной скорости роста R кристалла KCNSH от скорости потока раствора V при переохлаждении $\Delta T = 1,5$ °C

ГЛАВА 3 ПЕРВИЧНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KCNSH, ОСОБЕННОСТИ ИХ РОСТА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Поскольку в работе речь идет о твердых растворах KCNSH, характеризующихся переменным составом (различным соотношением изоморфных компонентов KCSH и KNSH как в жидкой, так и в твердой фазе), система обозначения параметров усложнена. Используемые величины могут относиться как к соли или кристаллу KCNSH, так и к отдельным их компонентам - KCSH и KNSH. В таблице 3.1 приведены все используемые обозначения масс, концентраций и термодинамических коэффициентов, пояснения которых будут даны далее по тексту.

Таблица 3.1 – Таблица общих обозначений

C_m	концентрация KCNSH в растворе, масс. %
C_i	концентрация i -го компонента (KCSH или KNSH) в растворе, масс. %
c_i	концентрация i -го компонента (KCSH или KNSH) в кристалле, масс. %
x_i	массовая доля кобальтового KCSH (x_{Co}) или никелевого KNSH (x_{Ni}) компонентов в смешанном кристалле KCNSH ($x_{Co} + x_{Ni} = 1$)
y_i	массовая доля кобальтового KCSH (y_{Co}) или никелевого KNSH (y_{Ni}) компонентов в солевой массе раствора KCNSH ($y_{Co} + y_{Ni} = 1$)
$k_i = \frac{c_i}{C_i}$	коэффициент распределения i -го компонента (KCSH или KNSH)
$k_{xi} = \frac{x_i}{y_i}$	коэффициент распределения солей KCSH или KNSH между кристаллом KCNSH и солевой массой раствора (далее – коэффициент перераспределения)
$K = \frac{x_{Ni}y_{Co}}{y_{Ni}x_{Co}}$	обобщенный термодинамический коэффициент распределения
m_{KCNSH}	масса соли KCNSH в насыщенном растворе
m_i	масса кобальтовой KCSH (m_{Co}) или никелевой KNSH (m_{Ni}) солей в растворе
M_{KCNSH}	масса кристалла KCNSH
M_i	масса кобальтового KCSH (M_{Co}) и никелевого KNSH (M_{Ni}) компонента в кристалле

3.1 Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - H_2O$

Поскольку в литературе отсутствуют данные о фазовых равновесиях в системе $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - H_2O$, первым этапом работы стало изучение кривых растворимостей для смешанных кристаллов различного состава. Были исследованы политермы растворимости для пяти составов раствора, в которых массовое соотношение $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1, 1:1, 1:2, 1:3$ и $1:4$, в температурном интервале $+25 \div +60$ °С. Полученные результаты описываются формулами:

$$C_{m1} = 4,354 + 0,335T \quad ([KCSH]:[KNSH] = 3,7:1) \quad (3.1)$$

$$C_{m2} = 2,913 + 0,277T \quad ([KCSH]:[KNSH] = 1:1) \quad (3.2)$$

$$C_{m3} = 2,583 + 0,257T \quad ([KCSH]:[KNSH] = 1:2) \quad (3.3)$$

$$C_{m4} = 2,444 + 0,247T \quad ([KCSH]:[KNSH] = 1:3) \quad (3.4)$$

$$C_{m5} = 2,632 + 0,24T \quad ([KCSH]:[KNSH] = 1:4) \quad (3.5)$$

где T – температура насыщения раствора, °С; C_{mi} – равновесные концентрации растворов, масс. %.

На рисунке 3.1 в координатах Шрейнемакера графически представлена зависимость совместной растворимости солей KCSH и KNSH в воде.

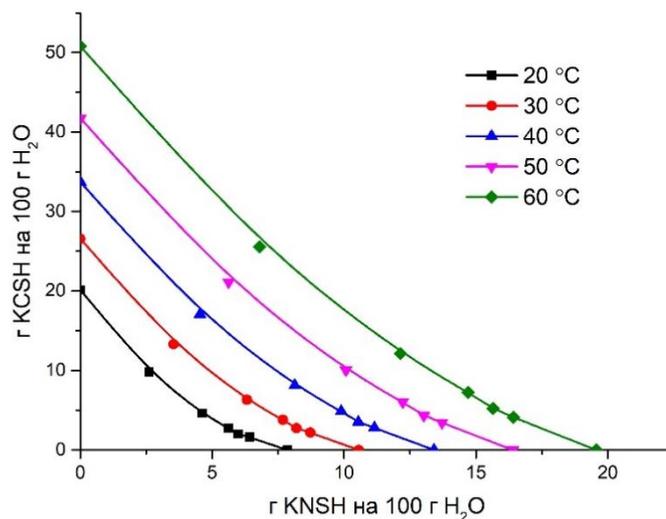


Рисунок 3.1 - Изотермы совместной растворимости в трехкомпонентной системе $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - H_2O$ при температурах 20, 30, 40, 50 и 60 °C

Вогнутый характер кривых указывает на уменьшение совместной растворимости солей при образовании растворов смешанного состава в сравнении с их аддитивной растворимостью в однокомпонентных растворах.

Для исследования зависимости состава смешанных кристаллов КНСН от состава раствора были выращены кристаллы из растворов с различным соотношением изоморфных компонентов методом спонтанной кристаллизации в чашках Петри. Температура насыщения растворов составляла 30, 40 и 50 °C, скорость роста кристаллов не превышала 9 мм/сут, размеры полученных кристаллов составили $\sim 3 \times 3 \times 2$ мм³. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.2. Из графика видно, что состав кристалла практически не зависит от температуры насыщения раствора, а зависит только от его состава.

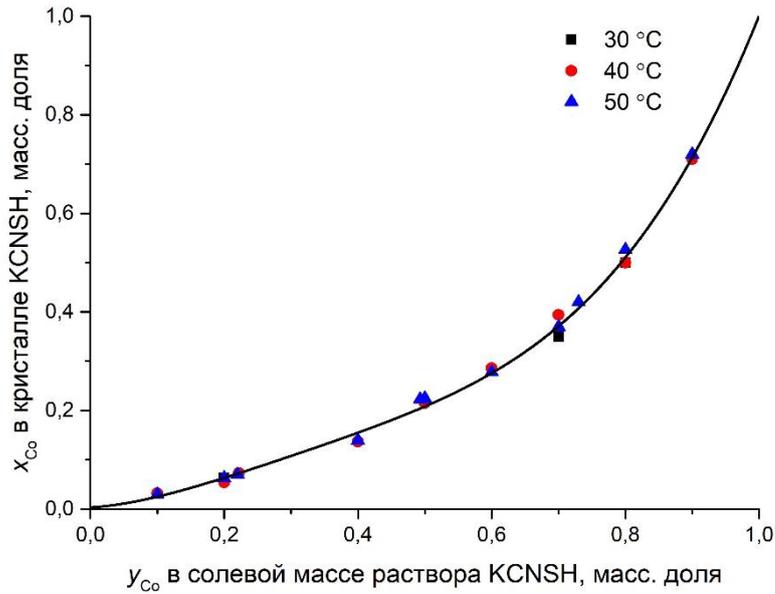


Рисунок 3.2 - Зависимость состава смешанных кристаллов KCNSH от состава маточного раствора

Распределение компонентов между твердой и жидкой фазами можно характеризовать разными коэффициентами. Они по-разному вычисляются и отражают разные свойства системы, однако в литературе все они называются коэффициентами распределения. Во избежание терминологической путаницы мы введем определения коэффициентов, которые будем использовать в дальнейшем.

Величину k_i будем называть коэффициентом распределения i -го компонента (KCSH или KNSH):

$$k_i = \frac{c_i}{C_i} = \frac{x_i}{y_i C_m} \quad (3.6)$$

Этот параметр характеризует разницу концентраций компонента в кристалле и в растворе и используется при решении задач конвективной диффузии.

Величину k_{xi} , характеризующую распределение компонентов между кристаллом и солевой массой раствора, будем называть коэффициентом перераспределения:

$$k_{xi} = \frac{x_i}{y_i} = C_m k_i, \quad (3.7)$$

Этот параметр удобен при анализе сдвига состава солевой массы раствора и, как следствие, изменения состава смешанного кристалла в процессе его роста.

Величину K будем называть обобщенным коэффициентом распределения:

$$K = \frac{x_{Ni} y_{Co}}{y_{Ni} x_{Co}} = \frac{k_{Ni}}{k_{Co}} = \frac{c_{Ni} c_{Co}}{C_{Ni} C_{Co}} \quad (3.8)$$

В теории химической очистки этот параметр называют также коэффициентом разделения, поскольку он характеризует разницу в межфазном распределении компонентов. Если $K \neq 1$, то один из компонентов накапливается в жидкой фазе, а другой – в твердой, при $K = 1$ разделение компонентов невозможно.

На основе данных, представленных на рисунке 3.2, был рассчитан обобщенный коэффициент распределения K (рисунок 3.3). С учетом разброса экспериментальных данных можно считать, что K практически не зависит от температуры насыщения и состава раствора, поэтому мы будем считать его постоянным и равным $K=3,8 \pm 0,4$.

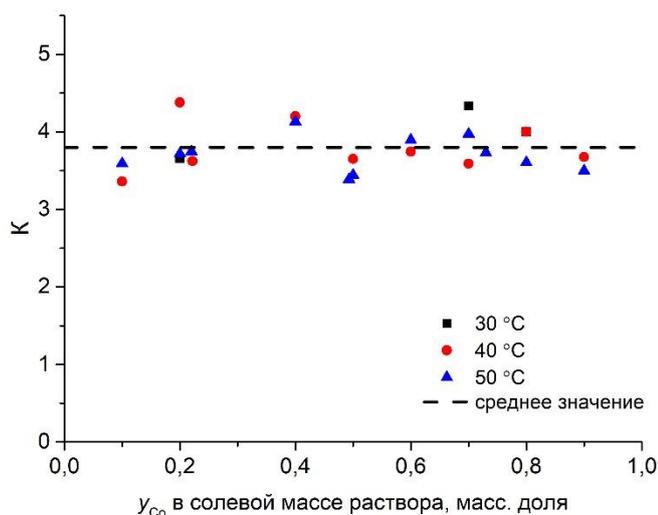


Рисунок 3.3 - Обобщенный коэффициент распределения K в зависимости от доли кобальтового компонента в солевой части раствора

Из уравнения (3.8), учитывая, что $x_{Ni} + x_{Co} = y_{Ni} + y_{Co} = 1$, получим коэффициенты перераспределения:

$$k_{xCo} = \frac{1}{K + (1-K)y_{Co}} \quad (3.9)$$

$$k_{xNi} = \frac{K}{1 - (1-K)y_{Ni}} \quad (3.10)$$

Результаты расчетов по этим формулам хорошо согласуются с экспериментальными данными (рисунок 3.4).

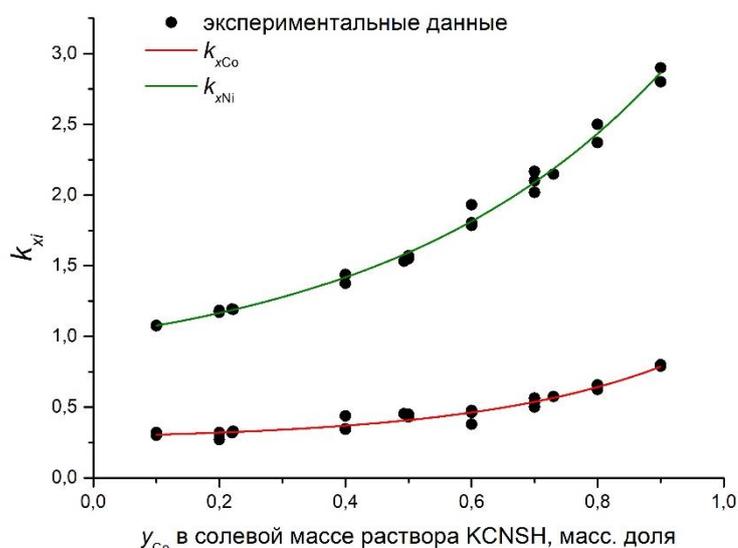


Рисунок 3.4 – Коэффициенты перераспределения KCSH (k_{xCo}) и KNSH (k_{xNi})

Для никеля всегда $k_x > 1$, а для кобальта всегда $k_x < 1$. При $k_x < 1$ в процессе кристаллизации компонент накапливается в растворе, а при $k_x > 1$ его содержание в растворе падает. Это означает, что по мере роста смешанного кристалла KCNSH маточный раствор обогащается кобальтом, соответственно, в кристалле концентрация кобальта будет возрастать по мере увеличения его размера.

3.2 Построение диаграммы фазовых равновесий в системе K_2SO_4 - $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O

3.2.1 Методика изучения фазовых равновесий

В качестве координат точек невариантных равновесий для образующих тройных систем K_2SO_4 - $NiSO_4$ - H_2O и K_2SO_4 - $CoSO_4$ - H_2O использованы результаты работы [36]. Поскольку в литературе отсутствуют данные по фазовым равновесиям в тройной системе $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O , был проведен ряд экспериментов методом одновременных параллельных процессов кристаллизации.

Данные о фазовых равновесиях в тройной системе $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O получили с помощью специального лабораторного термостата-шейкера с подвижным кассетным держателем сосудов (для обеспечения перемешивания) и программируемым ПИД-регулятором температуры. Серию маточных растворов готовили в одинаковых герметичных сосудах (кристаллизаторах) с переменным соотношением исходных солевых компонентов (солей $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и $CoSO_4 \cdot 7H_2O$) и минимальным количеством дистиллированной воды (5 мл). Затем при температуре, незначительно превышающей комнатную, проводили определение растворимости навесок компонентов путем добавления воды малыми порциями (1-5 мл) до получения насыщенных растворов с минимальным содержанием осадка на дне сосуда. После определения растворимости маточные растворы дополнительно выдерживали в течение двух суток при установленной температуре. Такая выдержка необходима для установления в кристаллизаторе динамического межфазного равновесия между насыщенным раствором и осадком. После этого температура в кристаллизаторах за несколько суток снижалась по одинаковой программе до требуемого значения. Образовавшиеся при таком подходе кристаллы имели размеры 3-7 мм и легко декантировались от маточного раствора с отмывкой поверхности образцов 96% этиловым спиртом.

Полученные кристаллы использовали для определения фазового состава равновесных с маточным раствором твердых фаз методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенофазовый анализ (РФА) размолотых в порошок монокристаллических образцов выполнен при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония) (излучение Cu без фильтра, непрерывный режим съемки - 2 рад/мин, величина шага $0,02^\circ$ в интервале углов 2θ 5-70°, без вращения образца и в атмосфере окружающей среды).

Определение соотношения [Co]:[Ni] в полученных образцах осуществлялось методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Orbis EDAX. Съемка проводилась на свежем сколе образца с использованием эмиттера диаметром 2 мм на воздухе.

3.2.2 Диаграмма фазовых равновесий в системе K_2SO_4 - $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O

На основе полученных экспериментальных данных о растворимости и составе равновесных фаз была построена диаграмма фазовых равновесий в системе K_2SO_4 - $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O при $T = 40^\circ C$ (рисунок 3.5). Концентрационные координаты ключевых элементов диаграммы сведены в таблицу 3.2.

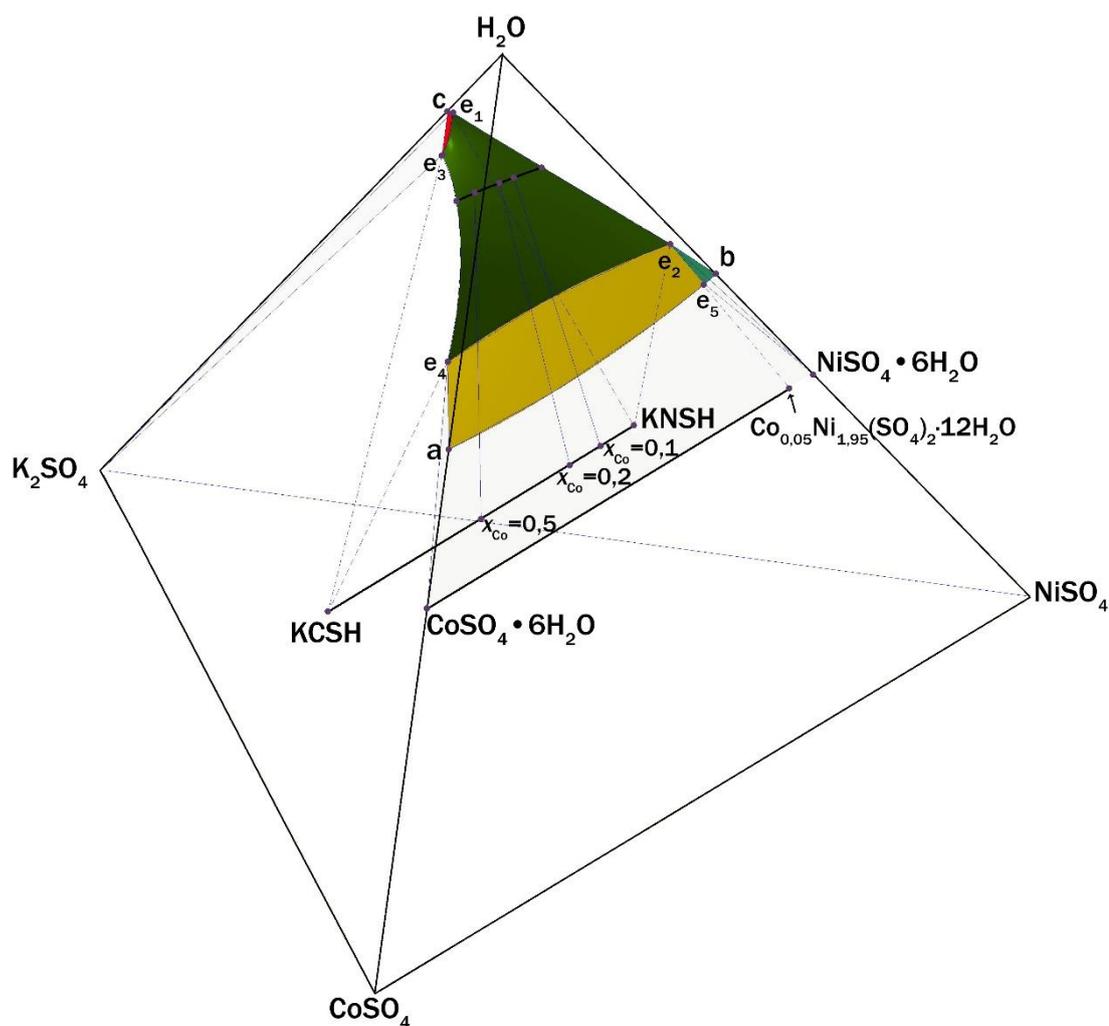


Рисунок 3.5 - Диаграмма фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ при $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$

На рисунке 3.6 отдельно представлены фазовые равновесия в тройных образующих системах $K_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$, $K_2SO_4 - CoSO_4 - H_2O$ и $NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$. Стоит отметить, что в тройной системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$ впервые определена точка невариантного равновесия e_5 и выявлены две ветви кристаллизации: ветвь кристаллизации тетрагонального гексагидрата сульфата никеля $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и протяженная ветвь кристаллизации твердого раствора $Co_xNi_{(2-x)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ до экспериментально определенной точки, соответствующей минимальному содержанию кобальта: $Co_{0,05}Ni_{1,95}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Таблица 3.2 - Концентрационные координаты ключевых элементов диаграммы фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$

Растворимость исходных компонентов ¹ , масс. %:				
$CoSO_4 \cdot 6H_2O$ (a)		41,1		
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (b)		41,0		
K_2SO_4 (c)		13,55		
Точки невариантных равновесий [36]:				
Элемент диаграммы	Фазовое равновесие	Концентрационные координаты, масс. %		
e_1	$K_2SO_4 - K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \leftrightarrow L$	K_2SO_4 13,15	$NiSO_4$ 0,51	H_2O 86,34
e_2	$K_2SO_4 - NiSO_4 \cdot 6H_2O \leftrightarrow L$	K_2SO_4 2,08	$NiSO_4$ 33,35	H_2O 64,57
e_3	$K_2SO_4 - K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \leftrightarrow L$	K_2SO_4 13,31	$CoSO_4$ 4,7	H_2O 81,99
e_4	$K_2SO_4 - CoSO_4 \cdot 6H_2O \leftrightarrow L$	K_2SO_4 3,8	$CoSO_4$ 31	H_2O 65,2
e_5^2	$NiSO_4 \cdot 6H_2O -$ $Co_{0,05}Ni_{1,95}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \leftrightarrow L$	$NiSO_4$ 40	$CoSO_4$ 2,11	H_2O 57,89
Линии моновариантных равновесий (сокристаллизаций):				
Элемент диаграммы	Фазовое равновесие			
$e_1 - e_3$	$K_2SO_4 - K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \leftrightarrow L$			
$e_2 - e_4$	$K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - (Co, Ni)SO_4 \cdot 6H_2O \leftrightarrow L$			

¹ Значение растворимости для K_2SO_4 взято из [122], а значения для $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ были определены экспериментально с доступной точностью

² Точка невариантного равновесия e_5 определена из эксперимента

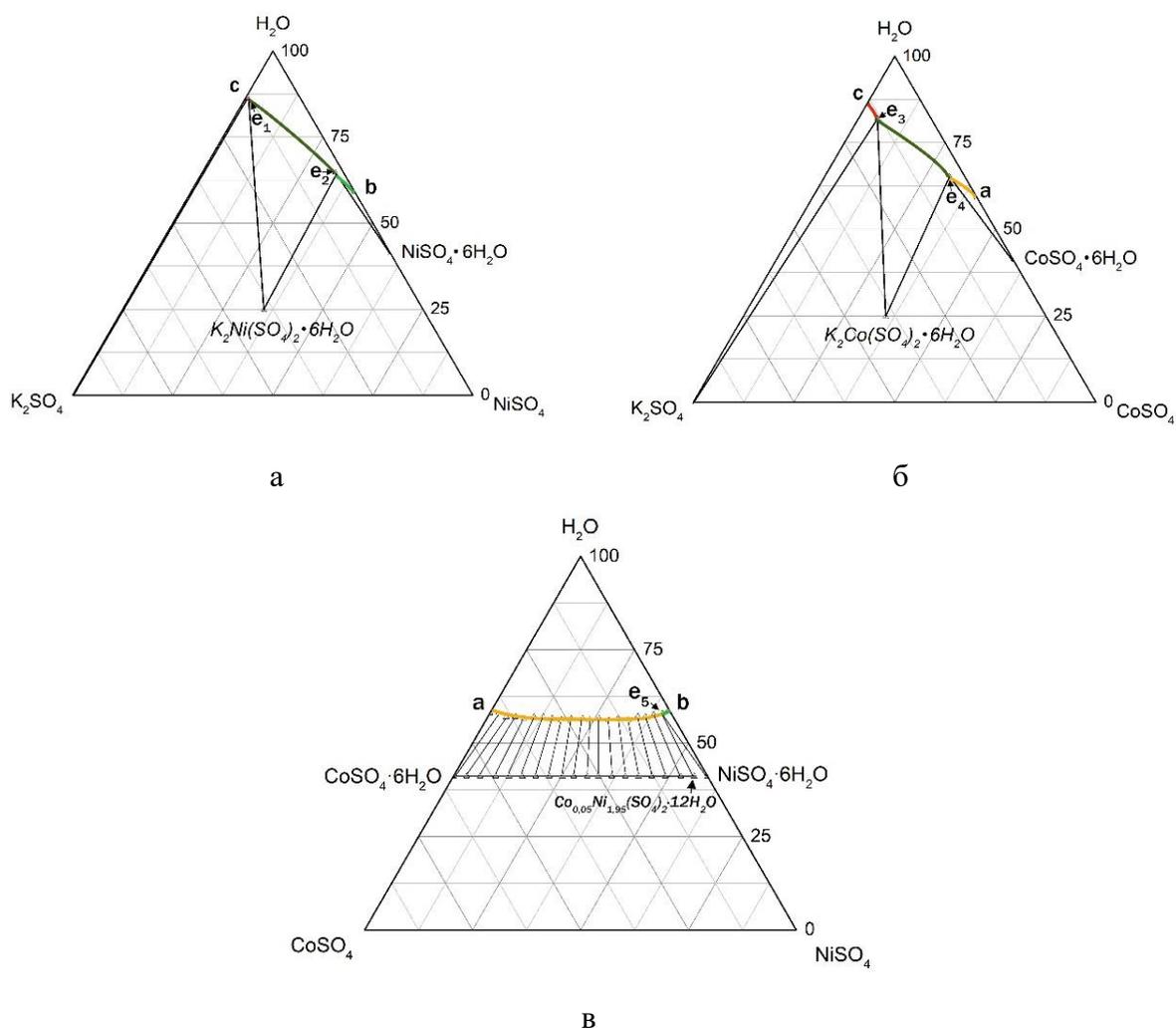


Рисунок 3.6 – Фазовые равновесия в образующих тройных системах K_2SO_4 - $NiSO_4$ - H_2O (а), K_2SO_4 - $CoSO_4$ - H_2O (б) и $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O (в)

3.3 Рост смешанных кристаллов KCNSH на открытой платформе методом снижения температуры раствора

Анализ литературы [47-50] показал, что методом испарения растворителя в растворах небольшого объема (несколько десятков мл) не удастся получить образцы кристаллов KCNSH достаточного размера и удовлетворительного качества для изучения их свойств и закономерностей роста. Поэтому нашей первой задачей стало получение крупных смешанных кристаллов KCNSH.

Методом снижения температуры раствора в стандартных кристаллизаторах объемом 0,5-1 л на открытой платформе были выращены

смешанные кристаллы KCNSH из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1, 1:1$ и $1:2$ в статическом и динамическом (при постоянном реверсивном перемешивании раствора) режимах роста. Скорость вращения мешалки составила 60 оборотов/мин. Начальное переохлаждение раствора составляло $0,1 - 0,15$ °С. В течение роста температуру снижали со скоростью $0,1 - 0,45$ °С. Время роста кристаллов ~ 1 месяц. Фотографии полученных кристаллов представлены на рисунке 3.7.

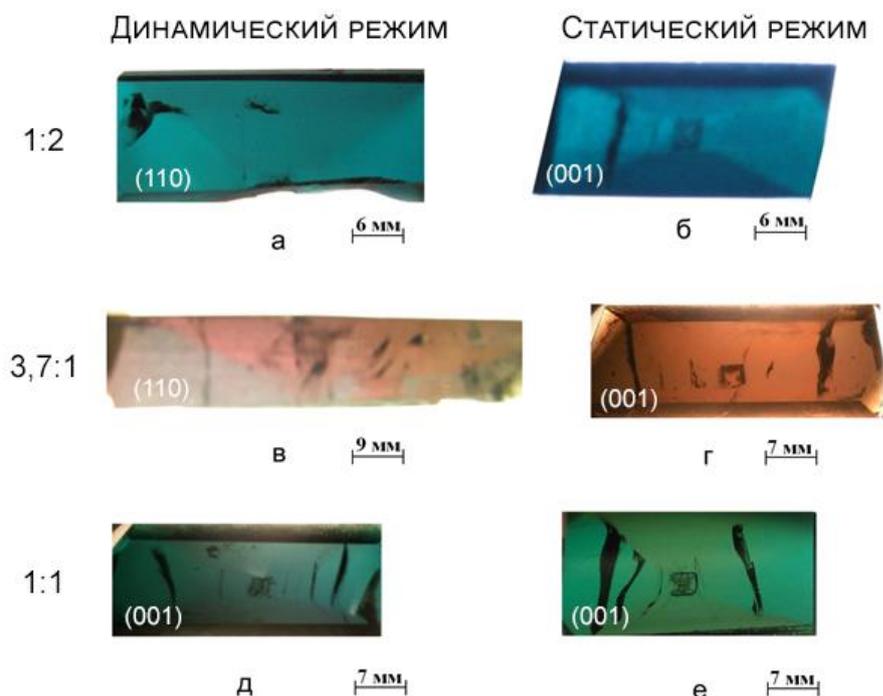


Рисунок 3.7 - Пластины кристаллов KCNSH (а, в), вырезанные вдоль направления (001), и кристаллы KCNSH (б, г, д, е), выращенные в динамическом (а, в, д) и статическом (б, г, е) режимах при соотношении в маточном растворе $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$ (а, б), $3,7:1$ (в, г), $1:1$ (д, е)

У всех выращенных кристаллов наблюдается ярко выраженная анизотропия скоростей роста граней: $(110):(001)$ (таблица 3.3). У кристаллов, выращенных при перемешивании раствора, анизотропия больше, чем у кристаллов, выращенных без перемешивания. Наибольшая разница в скорости роста граней наблюдается при соотношении компонентов в растворе $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1$. Средняя скорость роста грани (110) для всех

кристаллов составляет 0,25 мм/сут, а средняя скорость роста грани (001) составляет 0,6 мм/сут для кристаллов, выращенных из растворов с соотношением компонентов [KCSH]:[KNSH] = 1:1 и 1:2, и 1,33 мм/сут для кристаллов, выращенных из маточного раствора с соотношением компонентов [KCSH]:[KNSH] = 3,7:1.

Таблица 3.3 - Анизотропия скоростей роста граней в кристаллах KCNSH: $V_{(110)}:V_{(001)}$

Соотношение [KCSH]:[KNSH] в растворе	3,7:1	1:2	1:1
Динамический режим	1:11	1:7,5	1:5,3
Статический режим	1:7,3	1:4,3	1:5

3.4 Рентгеноструктурный анализ смешанных кристаллов KCNSH

Кристаллы KNSH и KCSH принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$ [28, 46]. Точечная группа - призматическая $2/m$, характеризующаяся наличием оси второго порядка вдоль направления $\langle 010 \rangle$, плоскости, ей перпендикулярной, и центра симметрии. В литературе также описан единичный случай расшифровки структуры монокристалла смешанного состава $K_2Ni_{0,9}Co_{0,1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [48], который также изоструктурен кристаллам KNSH и KCSH. Однако, несмотря на схожую структуру, габитус кристаллов KCNSH отличается от габитуса кристаллов KNSH и KCSH (рисунок 3.8).

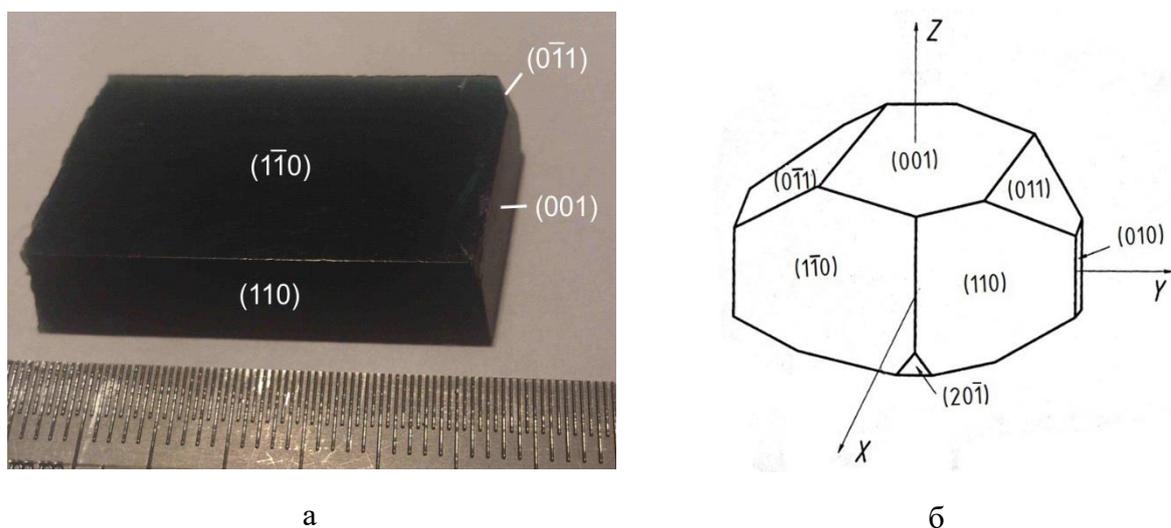


Рисунок 3.8 - Смешанный кристалл KCNSH (а) и схематическое изображение габитуса кристаллов KCSH и KNSH (б)

В отличие от однокомпонентных кристаллов KCSH и KNSH в огранке кристаллов KCNSH грани $\{201\}$ и $\{011\}$ имеют значительно меньшую площадь, а наиболее выражены призма $\{110\}$ и пинакоид $\{001\}$. Скорость роста грани (001) в несколько раз больше скорости роста граней (110) и $(1\bar{1}0)$, поэтому смешанный кристалл KCNSH вытянут вдоль направления $\langle 001 \rangle$.

Был проведен рентгеноструктурный анализ смешанных кристаллов KCNSH, выращенных из трёх растворов с соотношением изоморфных компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1, 1:1$ и $1:2$, а также двух кристаллов крайних членов изоморфного ряда – кристаллов KCSH и KNSH (таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Состав кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в зависимости от состава маточных растворов

Номер кристалла	Состав кристаллов	Соотношение $[KCSH]:[KNSH]$ в растворе
I	$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1:0
II	$K_2(Co_{0,657}Ni_{0,343})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	3,7:1
III	$K_2(Co_{0,226}Ni_{0,774})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1:1
IV	$K_2(Co_{0,216}Ni_{0,784})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1:2
V	$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0:1

В таблице 3.5 приведены кристаллографические параметры изученных монокристаллов. Внедрение в структуру $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ атомов никеля приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки и ее объема, что коррелирует с величинами ионных радиусов катионов Co^{+2} (0,74 Å) и Ni^{+2} (0,69 Å).

Таблица 3.5 - Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур соединений $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Пара метр	I	II	III	IV	V
Пр. гр., Z	P2 ₁ /c, 2				
a, Å	6,1469(7)	6,1427(7)	6,1435(7)	6,1298(1)	6,1312(9)
b, Å	12,1961(10)	12,1915(12)	12,1955(13)	12,1754(2)	12,1823(12)
c, Å	9,0442(9)	9,0347(13)	9,0206(6)	9,0047(1)	8,9999(8)
β°	104,811(9)	104,960(12)	105,041(8)	104,987(1)	105,056(1)
V, Å	655,50(12)	653,67(14)	651,70(11)	649,19(2)	649,15(13)
D _x , г/см ³	2,21	2,22	2,23	2,24	2,24

Структура смешанных кристаллов KCNSH, как и структура кристаллов KCSH и KNSH, состоит из SO_4 -тетраэдров, $(Co,Ni)O_6$ -октаэдров и KO_8 -полиэдров, соединенных друг с другом системой водородных связей. Замещение в структуре KCSH (I) атомов кобальта атомами никеля не приводит к заметным изменениям в окружении катионов калия и серы. Основные изменения наблюдаются в $(Co,Ni)O_6$ -октаэдрах - монотонно уменьшаются значения межатомных расстояний $(Co,Ni)-O1$ от 2,1207(5)Å до 2,0778(5)Å, $(Co,Ni)-O2$ от 2,0354(6)Å до 2,0188(6)Å и $(Co,Ni)-O3$ от 2,1337(5)Å до 2,0840(5)Å. Однако следует отметить, что расстояние $(Co,Ni)-O2$ уменьшается с ростом концентрации Ni в структуре в меньшей степени, чем расстояния $(Co,Ni)-O1$ и $(Co,Ni)-O3$, и NiO_6 -октаэдры менее искаженные, чем CoO_6 -октаэдры.

3.5 Исследование кинетики роста кристаллов KCNSH

С помощью интерферометра Майкельсона были исследованы морфология и кинетика роста грани (001) кристаллов KCNSH при различном пересыщении растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ и $1:2$, насыщенных при $T_{\text{нас}} = 41-43$ °С.

Пересыщение увеличивали ступенчато путем понижения температуры, а измерение скорости роста проводили при заданном переохлаждении ΔT в течение 5-90 мин. Пересыщение рассчитывалось как $\sigma = (C - C_e) / C_e$, где C и C_e – действительная и равновесная при данной температуре концентрации раствора, вычисленные по формулам растворимости смешанной соли KCNSH заданного состава (уравнения (3.2) и (3.3)).

На грани (001) при малом пересыщении форма дислокационных холмиков близка к эллиптической (рисунок 3.9 а). С увеличением пересыщения холмик стал четырехскатным: два взаимно симметричных склона пологие (1), а два других симметрично эквивалентных склона намного более крутые (2) (рисунок 3.9 б).

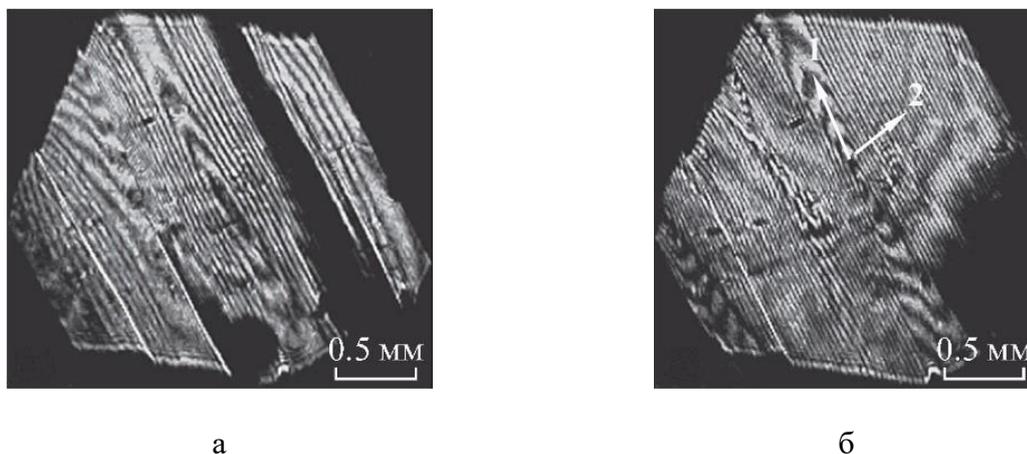


Рисунок 3.9 - Поверхность грани (001) кристаллов KCNSH в растворе состава $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$: а) $\sigma=0,003$, б) $\sigma=0,019$

Зависимости нормальной скорости роста дислокационных холмиков на грани (001) кристаллов KCNSH от пересыщения $R(\sigma)$, измеренные в растворах

состава $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ и $1:2$, приведены на рисунке 3.10. Разным кривым соответствуют разные эксперименты.

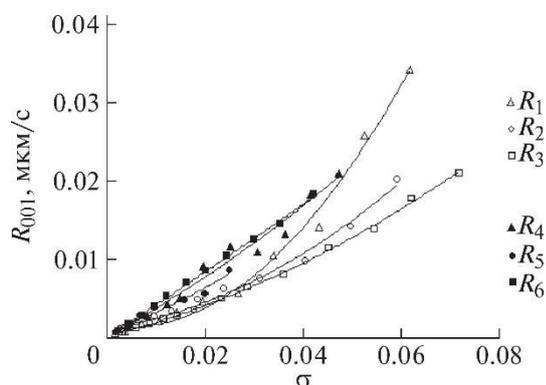


Рисунок 3.10 - Нормальная скорость роста дислокационных холмиков на грани (001) кристаллов KCNSH: составы 1:1 (не закрашенные точки) и 1:2 (закрашенные точки). Разным кривым соответствуют разные эксперименты

Экспериментальные данные $p(\sigma)$ для наклонов пологого и крутого склонов дислокационного холмика на грани (001) аппроксимированы функцией (2.6) и приведены на рисунке 3.11. При малом пересыщении сначала наблюдается линейная зависимость p от σ , которая затем постепенно выходит на плато.

Скорость движения ступеней $v(\sigma)$ на склонах дислокационных холмов на грани (001) в направлениях 1 (пологий склон) и 2 (крутой склон) (рисунок 3.9 б) вычисляли по формуле (2.5) на основе R и p , измеренных в экспериментах. Результаты представлены на рисунке 3.12. Скорость движения ступеней пологого и крутого склонов линейно увеличивается с пересыщением.

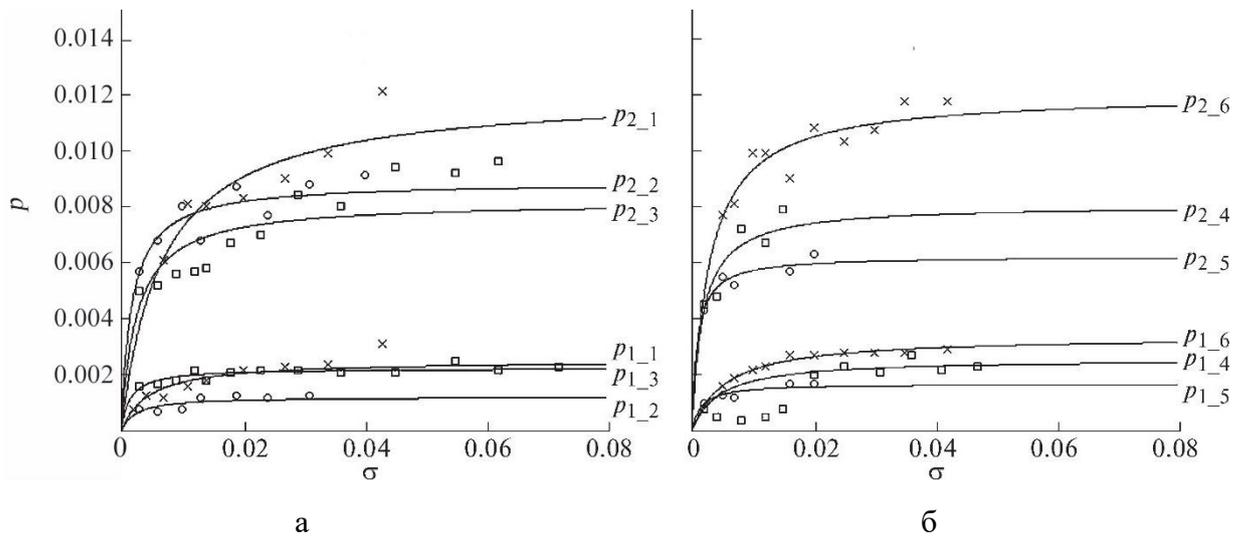


Рисунок 3.11 - Наклоны пологих (p_{1_i}) и крутых (p_{2_i}) склонов дислокационных холмиков на грани (001) в i -ом эксперименте в растворе состава [KCSH]:[KNSH]: а — 1:1, б — 1:2

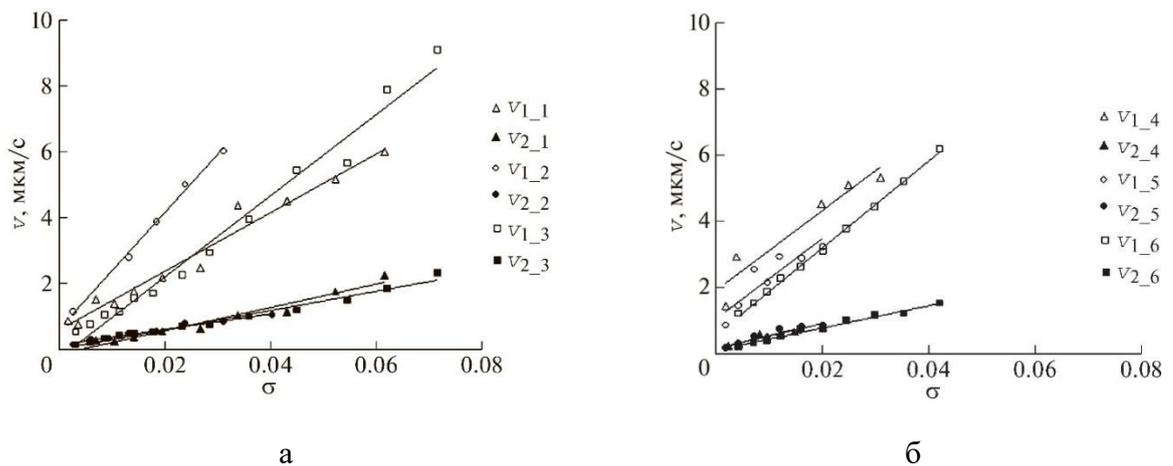


Рисунок 3.12 - Скорость движения ступеней пологих (v_{1_i}) и крутых (v_{2_i}) склонов дислокационных холмиков на грани (001) в i -ом эксперименте в растворе состава [KCSH]:[KNSH]: а — 1:1, б — 1:2

Кинетические коэффициенты ступеней пологого (β_1) и крутого (β_2) склонов рассчитывали с помощью уравнения (2.4). По данным рентгеноструктурного анализа и растворимости солей для раствора состава [KCSH]:[KNSH] = 1:1 $C_e = 2,34 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $\Omega = 3,25 \cdot 10^{-22}$ см, а состава [KCSH]:[KNSH] = 1:2 $C_e = 2,24 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $\Omega = 3,24 \cdot 10^{-22}$ см. Найденные значения кинетических коэффициентов составили: $(\beta_1)_{1:1} = 0,17 \pm 0,09$, $(\beta_2)_{1:1} = 0,04 \pm 0,01$ и $(\beta_1)_{1:2} = 0,17 \pm 0,01$, $(\beta_2)_{1:2} = 0,05 \pm 0,01$ см/с.

3.6 Оптические характеристики ограненных кристаллов KCNSH и их термическая устойчивость

Были изучены спектры пропускания кристаллов KCNSH, выращенных методом снижения температуры из растворов различного состава (рисунок 3.13). Пропускание кристаллов KCNSH в УФ области на 5-15 % ниже, чем однокомпонентных кристаллов KCSH и KNSH, что объясняется дефектностью образцов, а именно наличием в них рассеивающих центров – включений маточного раствора. Поскольку все кристаллы были выращены из одних и тех же реактивов, влияние сопутствующих примесей на сравнительное пропускание образцов в расчёт не принималось. Кроме того, проведенные ранее подобные исследования показали, что наличие сопутствующих примесей практически не влияет на пропускание кристаллов солей Туттона в УФ области [25, 59]. Таким образом, наличие существенно большего числа рассеивающих центров в смешанных кристаллах в сравнении с однокомпонентными кристаллами KCSH и KNSH препятствует достижению высокого пропускания в УФ области. Соответственно, должны быть найдены способы их уменьшения.



Рисунок 3.13 - Спектры пропускания кристаллов KCNSH, выращенных в статическом (зелёная линия) и в динамическом (синяя линия) режимах при соотношении [KCSH]:[KNSH] в растворе = 1:2, 1:1 и 3,7:1

Для сравнительной оценки термической устойчивости кристаллов разного состава был проведен термогравиметрический анализ смешанных кристаллов KCNSH и кристаллов KCSH и KNSH (таблица 3.6). Смешанные

кристаллы KCNSH оказались сравнимы по температурам дегидратации с кристаллом KNSH и более термостабильны в сравнении с кристаллом KCSH, который, однако, успешно применяется в качестве УФ фильтра.

Таблица 3.6 – Термическая устойчивость кристаллов KCNSH (скорость нагрева 1К/мин)

Соотношение [KCSH]:[KNSH] в растворе	T _{дег} , °C
1:0	65
3,7:1	82
1:1	86
1:2	86
0:1	88

3.7 Исследование структурного совершенства кристаллов KCNSH, выращенных методом снижения температуры раствора

На оптических фотографиях кристаллов (рисунок 3.7) видно, что сектора роста граней (110) и (001) визуально отличаются по окраске. Это означает, что концентрации кобальта и никеля в них различны, следовательно, и коэффициенты распределения изоморфных компонентов неодинаковы для различных секторов роста. Можно предположить, что разный состав секторов роста граней (110) и (001) является наиболее вероятной причиной образования трещин на секториальных границах (рисунок 3.7). При этом наибольшее количество включений, трещин и микротрещин обнаружено в кристалле KCNSH, выращенном из раствора с соотношением [KCSH]:[KNSH] = 3,7:1. В остальных кристаллах включения и крупные трещины наблюдались в секторах роста граней (001).

На рисунке 3.14 представлены рентгеновские топограммы смешанных кристаллов KCNSH, выращенных методом снижения температуры раствора

на открытой платформе в различных режимах и при разных соотношениях компонентов в маточном растворе.

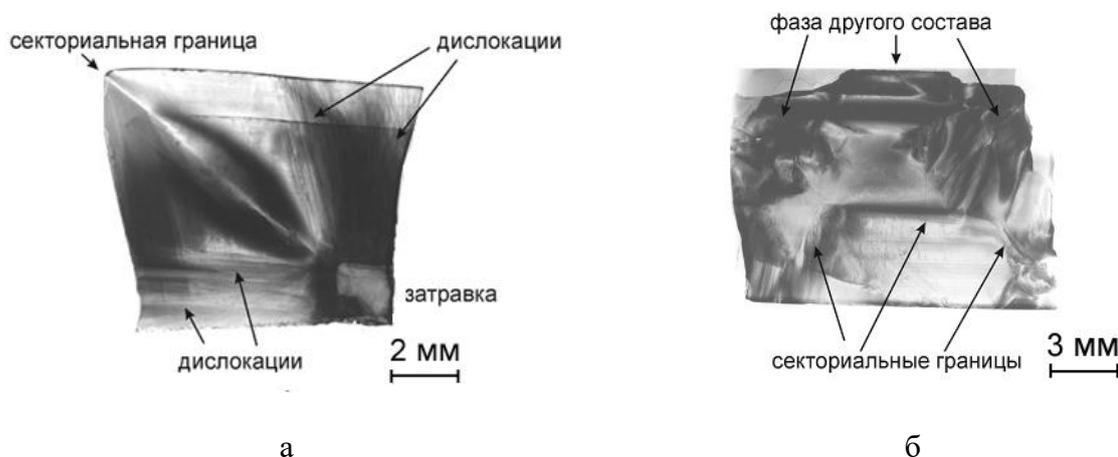


Рисунок 3.14 - Топограммы кристаллов KCNSH: а – маточный раствор [KCSH]:[KNSH] = 1:2, статический режим, б – маточный раствор [KCSH]:[KNSH] = 3,7:1, динамический режим

На топограмме кристалла, выращенного в статическом режиме (рисунок 3.14 а), отчетливо видна секториальная граница с обширной областью упругих напряжений вокруг нее. Это показывает, что именно секториальная граница генерирует наиболее сильные напряжения в данном кристалле. Это согласуется с видимой разницей в окраске различных секторов роста и образованием трещин на секториальных границах и позволяет предположить, что именно секториальная неоднородность является источником наиболее сильных упругих напряжений в кристаллах KCNSH.

Кристалл, выращенный в динамическом режиме, имеет более низкое структурное совершенство и сильно неоднороден по составу (рисунок 3.14 б). Вероятно, даже незначительные колебания условий роста кристаллов приводят к существенным изменениям в реальной структуре и ухудшению качества.

На образование в смешанных кристаллах дефектов, снижающих их эффективность как оптических фильтров УФ диапазона, оказывает влияние целый ряд факторов, таких, например, как состав раствора и условия роста.

Поэтому для получения однородных смешанных кристаллов KCNSH необходим подбор методики и оптимальных условий роста.

Выводы к главе 3

1) Исследована совместная растворимость солей KCSH и KNSH в воде в интервале температур 20 – 60 °С. Для пяти составов раствора с различным соотношением [KCSH]:[KNSH] получены политермы растворимости.

2) Исследована зависимость состава кристаллов KCNSH от состава раствора. По результатам анализа найден обобщенный коэффициент распределения.

3) На основе данных о растворимости и составе равновесных фаз построена диаграмма фазовых равновесий в системе K_2SO_4 - $NiSO_4$ - $CoSO_4$ – H_2O при $T = 40$ °С.

4) Методом снижения температуры раствора на открытой платформе при различных гидродинамических условиях выращены крупные смешанные монокристаллы KCNSH различного состава. Кристаллы имеют вытянутую форму в направлении $\langle 001 \rangle$ и характеризуются наличием визуальной различимой секториальной неоднородности. Из-за высоких упругих напряжений на секториальных границах образуется подавляющее большинство трещин.

5) Исследована кинетика роста грани (001) смешанных кристаллов из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ и $1:2$, определены кинетические коэффициенты ступеней.

6) Исследована структура трех смешанных кристаллов KCNSH и кристаллов крайних членов изоморфного ряда KCSH и KNSH. Увеличение концентрации кобальта в смешанном кристалле KCNSH не приводит к заметным изменениям в окружении катионов калия и серы. Основные изменения наблюдаются в $(Co,Ni)O_6$ -октаэдрах, в которых монотонно увеличиваются значения межатомных расстояний Co/Ni-O.

7) Исследованы структурное совершенство, оптические спектры пропускания и термическая устойчивость кристаллов KCNSH. Подтверждено, что температура дегидратации кристаллов KCNSH заметно выше, чем у кристалла KCSH. Дефектная структура кристаллов KCNSH разного состава и при разных режимах роста различна. Подтверждено, что пропускание в видимой области у смешанных кристаллов существенно ниже в сравнении с однокомпонентными кристаллами KNSH и KCSH, причем степень подавления паразитных полос пропускания в окрестностях $\lambda = 490$ и $\lambda = 710$ нм зависит от соотношения никелевого и кобальтового компонентов в кристалле. С другой стороны, снижение прозрачности в УФ-области свидетельствует о наличии объемных дефектов в структуре. Это подтверждается и рентгенотопографическими исследованиями: на топограммах отчетливо видна секториальная неоднородность кристаллов, являющаяся возможной причиной возникновения включений и трещин.

Подводя итог этой главы, можно сделать основной вывод о том, что методом снижения температуры раствора могут быть получены крупные смешанные кристаллы KCNSH с естественной огранкой. Однако выращенные таким способом кристаллы характеризуются высокой секториальной неоднородностью, являющейся наиболее существенным источником упругих напряжений, а также трещин и включений раствора, которые приводят к снижению пропускания в УФ области. С целью улучшения свойств получаемых кристаллов необходимо подобрать условия роста для устранения данных дефектов.

ГЛАВА 4 СЕКТОРИАЛЬНАЯ И ЗОНАРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ KCNSH

4.1 Секториальная неоднородность смешанных кристаллов KCNSH

Поскольку крупные ограниченные кристаллы KCNSH характеризуются визуально различимой секториальной неоднородностью, методом атомно-эмиссионного анализа был исследован их состав в секторах роста граней (110) и (001). Схема расположения образцов в кристалле представлена на рисунке 4.1.

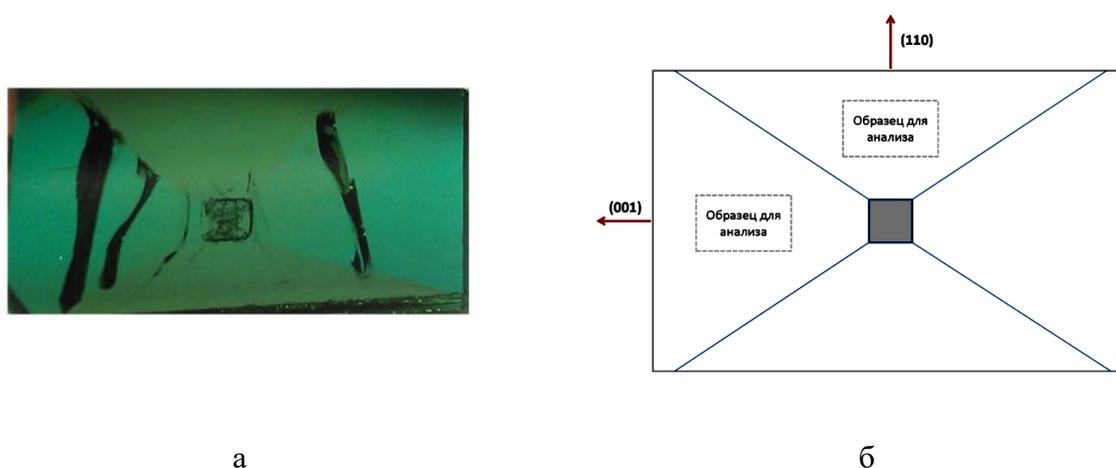


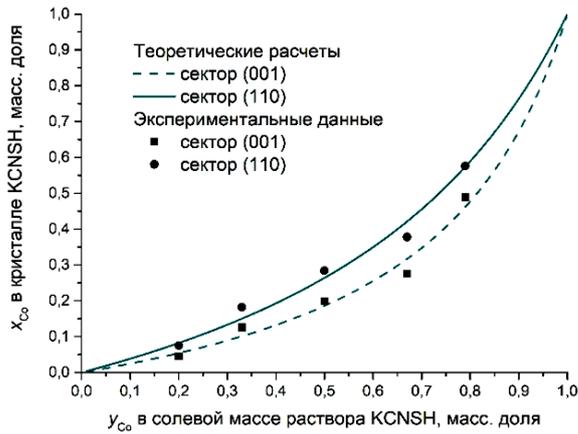
Рисунок 4.1 - Вид сверху (а) на смешанный кристалл KCNSH, выросший на открытой платформе, и схема расположения образцов (б) для изучения его состава по секторам роста

Кристаллы были выращены на открытой платформе методом снижения температуры раствора в стандартных кристаллизаторах объемом 0,5-1,0 л при начальном переохлаждении раствора 0,1 – 0,2 °С. Скорость вращения мешалки составляла 60 об/мин, при этом оценочная скорость движения раствора вблизи поверхности кристалла составляла примерно 25 см/с. Образцы для анализа были взяты из центров соответствующих секторов, чтобы избежать попадания в пробу участков соседних секторов и затравочного кристалла (рисунок 4.1 б). Результаты анализа состава представлены в таблице 4.1.

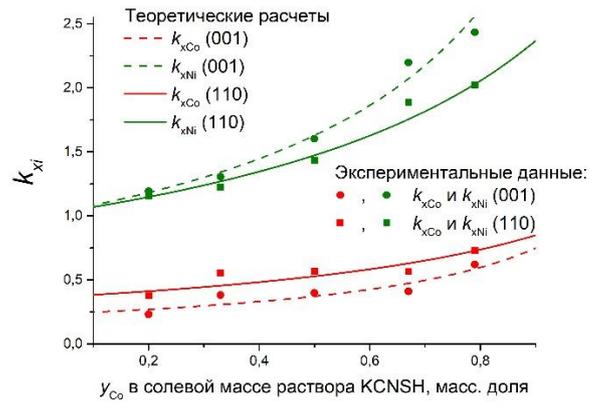
Таблица 4.1 - Содержание кобальтового компонента в секторах роста (110) и (001) кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Соотношение [KCSH]:[KNSH] в солевой массе раствора	Сектор роста	x_{Co} в кристалле, масс. %	Коэффициент перераспределения	
			KCSH, k_{xCo}	KNSH, k_{xNi}
3,7:1	(110)	57,6±1,8	0,73	2,02
	(001)	48,9±1,8	0,62	2,43
2:1	(110)	37,8±0,9	0,56	1,88
	(001)	27,5±0,5	0,41	2,20
1:1	(110)	28,4±0,9	0,57	1,43
	(001)	19,9±0,7	0,40	1,60
1:2	(110)	18,2±0,6	0,55	1,23
	(001)	12,6±0,4	0,38	1,31
1:4	(110)	7,5±0,4	0,375	1,16
	(001)	4,6±0,3	0,23	1,19

Данные анализа подтверждают, что содержание кобальтового компонента в секторе роста грани (001) меньше, чем в секторе (110). Следовательно, на графиках, характеризующих состав смешанных кристаллов, необходимо разделять результаты для различных секторов. Для этого методом атомно-эмиссионного анализа был проведен химический анализ образцов, вырезанных из секторов роста граней (110) и (001) ограненных кристаллов и рассчитаны коэффициенты распределения для каждой грани в отдельности (рисунок 4.2).



а



б

Рисунок 4.2 - Состав смешанных кристаллов KCNSH (а) и коэффициент перераспределения солей (б) в секторах роста {001} и {110}

Значения обобщенных коэффициентов распределения для секторов роста {110} и {001} можно оценить как $K_{110} = 2,8 \pm 0,4$ и $K_{001} = 4,4 \pm 0,8$. Используя эти значения и уравнение (3.8), можно рассчитать величину секториальной неоднородности кристалла в зависимости от состава маточного раствора:

$$\Delta x_{Co} = \left(\frac{1}{K_{110}(1 - y_{Co}) + y_{Co}} - \frac{1}{K_{001}(1 - y_{Co}) + y_{Co}} \right) y_{Co} \quad (4.1)$$

Результаты показаны на рисунке 4.3. На графике видно, что максимум смещен в сторону растворов с избытком кобальта, то есть кристаллы, полученные из таких растворов, будут более неоднородны по составу.

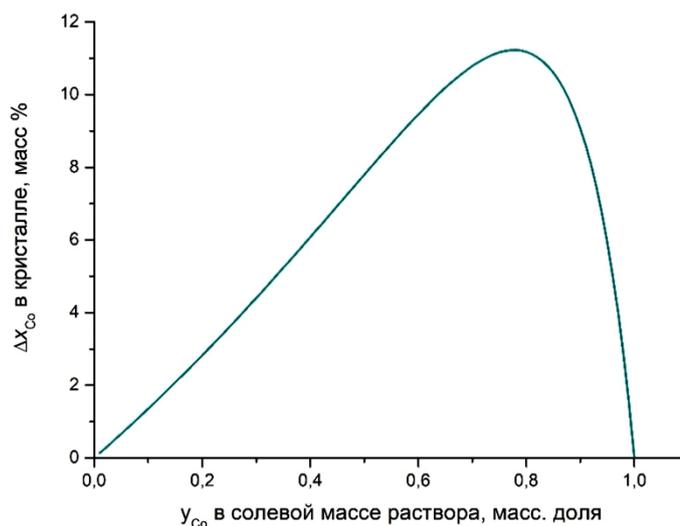


Рисунок 4.3 - Разница составов секторов роста $\{001\}$ и $\{100\}$ смешанных кристаллов KCNSH в зависимости от состава раствора

Следует заметить, что полученные значения коэффициентов K_{110} и K_{001} , как и описанного выше усредненного коэффициента K , не являются равновесными, так как найдены для кристаллов, выращенных в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, когда составы раствора вблизи поверхности кристалла и вдали от нее существенно различаются (что будет показано ниже). Эти значения отражают соотношение составов кристалла и раствора в его объеме, то есть дают нам эффективные значения, верные для определенных условий выращивания кристалла (скорость роста, скорость движения раствора). Поэтому в дальнейшем мы будем использовать их лишь для приближенных оценок неоднородности кристаллов, если при этом не оговариваются условия их получения.

4.2 Рост профилированных смешанных кристаллов KCNSH в цилиндрических формообразователях

Из-за большой секториальной неоднородности смешанных кристаллов на секториальных границах возникают упругие напряжения несоответствия, которые, в свою очередь, ведут к растрескиванию кристалла. Решением этой

проблемы может быть выращивание кристалла в формообразователях, когда на затравочном кристалле определенной ориентации происходит рост за счет одной грани. Такой способ роста был реализован в последующих экспериментах.

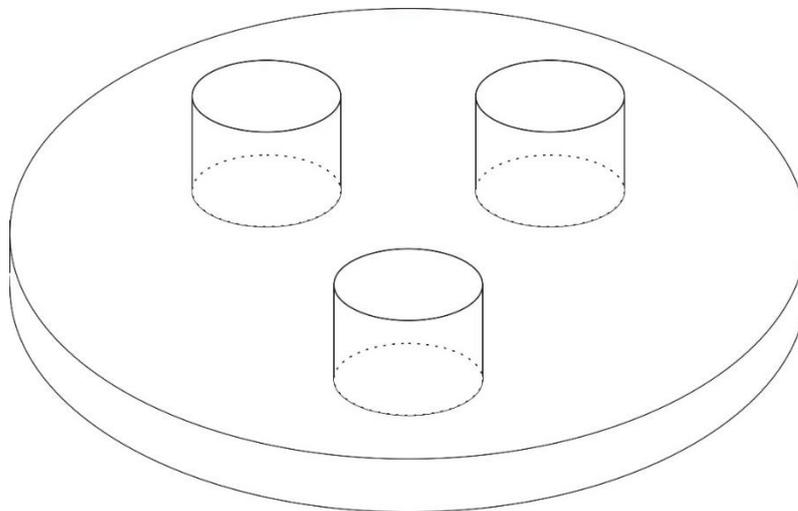


Рисунок 4.4 - Вид платформы для роста кристаллов в цилиндрических формообразователях

Для выращивания смешанных кристаллов KCNSH использовались формообразователи из оргстекла цилиндрической формы с внутренним диаметром от 18 до 32 мм (рисунок 4.4). Затравочные кристаллы дискообразной формы вырезали из одного сектора роста и приклеивали эпоксидной смолой ко дну формообразователей.

Профилированные кристаллы KCNSH получали методом снижения температуры раствора в двух режимах: в динамическом (при постоянном перемешивании раствора) и в статическом, - из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1, 1:1, 1:2$. В каждом эксперименте (разный режим и состав раствора) было выращено по 2-3 кристалла (рисунок 4.5). В качестве затравочных кристаллов для них были использованы пластины кристаллов KNSH и пластина кристалла KCSH для кристалла KCNSH, выращенного в динамическом режиме из раствора с соотношением $[KCSH]:[KNSH]=3,7:1$. Начальное переохлаждение раствора варьировалось в диапазоне от 0,1 до 0,9

°С. Нормальная скорость роста составляла 0,2 - 1 мм/сутки. Скорость вращения мешалки в динамическом режиме была 60 об/мин.

При высокой скорости роста кристалла в его габитусе появлялись дополнительные грани у стенки формообразователя. Поскольку нормальная скорость роста грани (001) больше, чем грани (110), то более заметное выклинивание наблюдалось у кристаллов, выращенных на затравках с ориентацией поверхности (001) (рисунок 4.5 б).

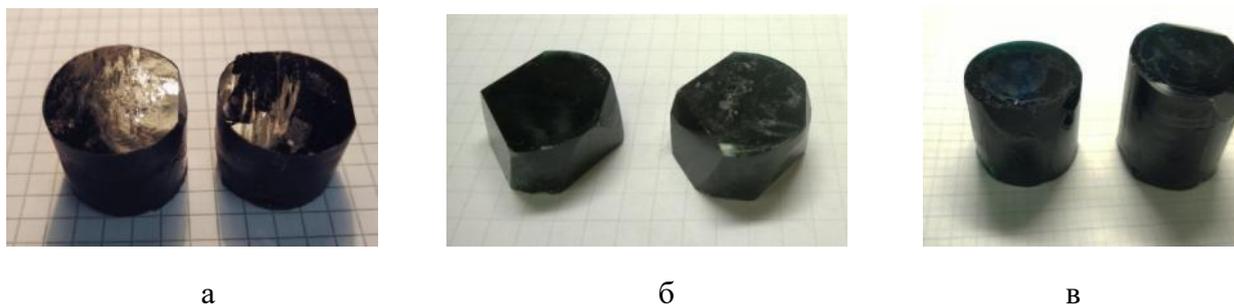
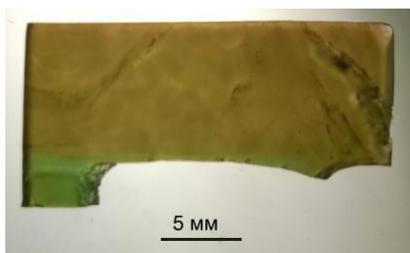


Рисунок 4.5 - Смешанные кристаллы KCNSH, выращенные в формообразователях методом снижения температуры из растворов с разными соотношениями [KCSH]:[KNSH]: а - 3,7:1, б - 1:1, в - 1:2

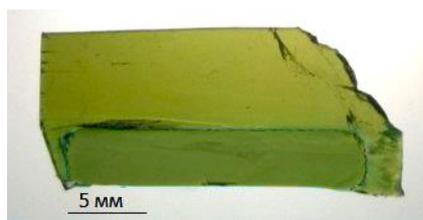
4.3 Структурное совершенство и оптические спектры пропускания профилированных кристаллов KCNSH

Для исследования из профилированных кристаллов были приготовлены образцы в виде пластин, вырезанных вдоль направления роста (рисунок 4.6).

На рисунке 4.7 представлены рентгеновские топограммы кристаллов. Профилированные кристаллы содержат большое количество дислокаций ($\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$), образовавшихся на границе затравки и кристалла, в то же время затравочные пластины свободны от них.



а



б

3,7:1



в

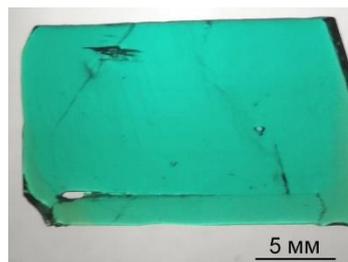


г

1:1



д

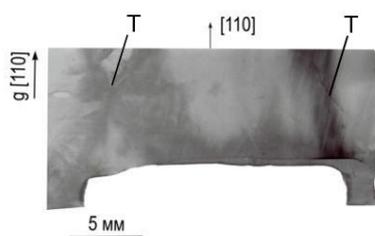


е

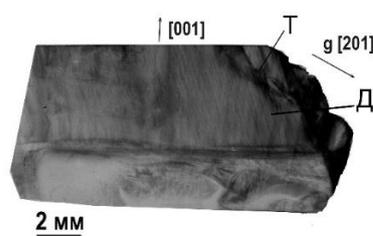
1:2

Рисунок 4.6 - Пластины, вырезанные вдоль направления роста, профилированных кристаллов KCNSH, выращенных методом снижения температуры в динамическом (а, в, д) и статическом (б, г, е) режимах при соотношении в маточном растворе $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1$ (а, б), $1:1$ (в, г), $1:2$ (д, е)

Источниками дислокаций являются включения, возникающие на гетерогранице из-за упругих напряжений несоответствия [59]. Практически во всех образцах наблюдаются трещины, возникающие в процессе обработки кристаллов. Тем не менее на рисунке 4.7 можно видеть, что количество дефектов (трещин и дислокаций) увеличивается по мере увеличения содержания никелевого компонента в растворе.

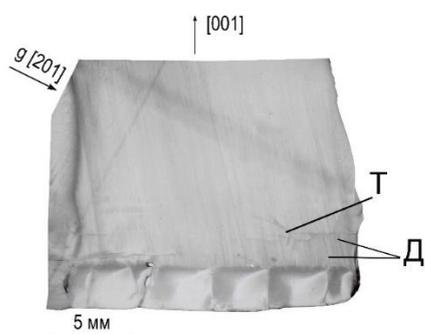


а

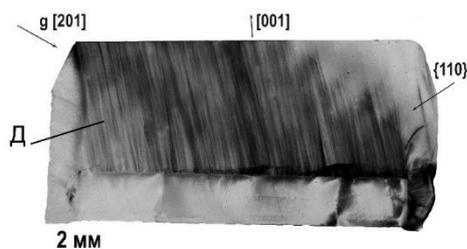


б

3,7:1

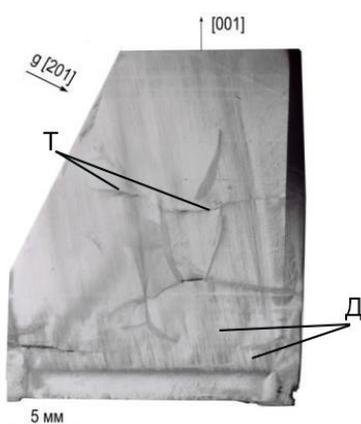


в

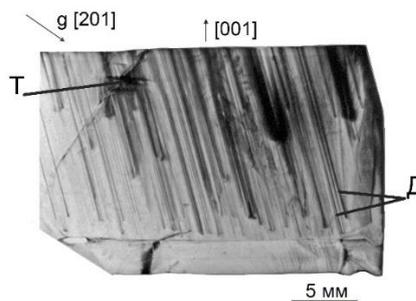


г

1:1



д



е

1:2

Рисунок 4.7 - Рентгеновские топограммы кристаллов KCNSH, выращенных в формообразователях в динамическом режиме (а, в, д) и в статическом режиме (б, г, е) из растворов с соотношениями $[KCSH]:[KNSH]= 3,7:1$ (а, б), $1:1$ (в, г), $1:2$ (д, е). Д – дислокации, Т- трещины, g – вектор дифракции

При исследовании смешанных кристаллов с помощью оптического микроскопа Olympus LEXT OL3100 на границе с затравочным кристаллом и в объеме кристаллов зафиксированы включения (рисунок 4.8 а, б), которые служат причиной возникновения дислокаций, выявленных с помощью рентгентопографического анализа (рисунок 4.7). Также на оптических изображениях видны дислокационные ямки травления, трещины (рисунок 4.8

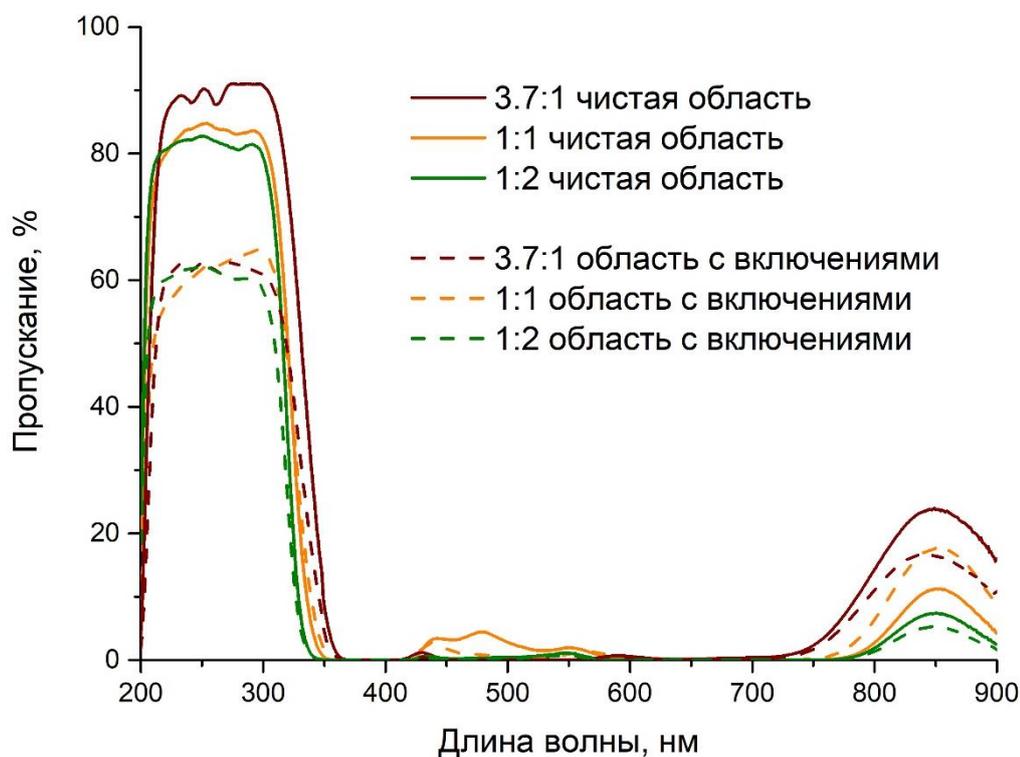
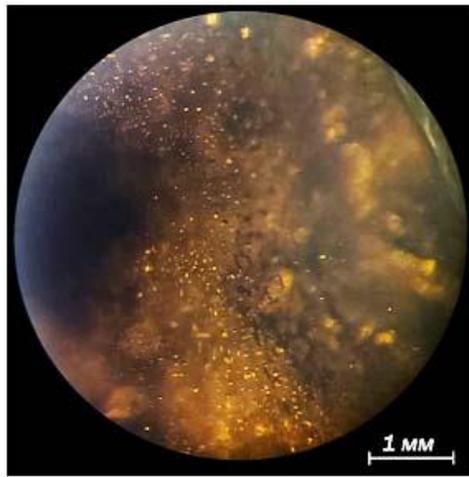


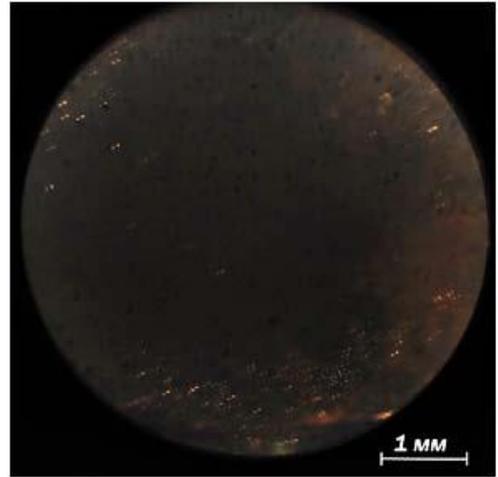
Рисунок 4.9 - Оптические спектры пропускания профилированных кристаллов KCNSH, выращенных из растворов с различным соотношением [KCSH]:[KNSH]

При отсутствии видимых дефектов профилированные кристаллы характеризуются довольно высокими пиками пропускания в УФ области и низкими в видимой области (сплошные линии на рисунке 4.9). Однако наличие в них дефектов ожидаемо сильно снижает пропускание в УФ области (пунктирные линии на рисунке 4.9).

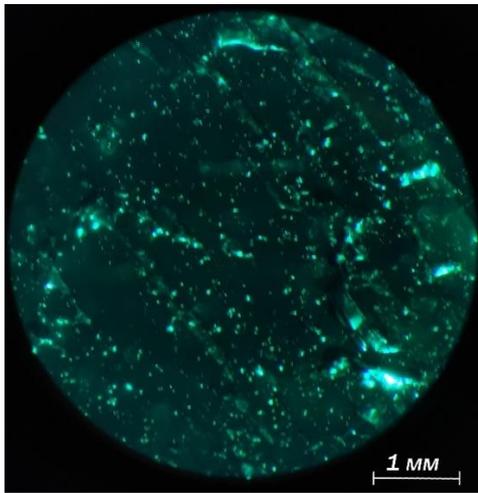
Мы оценили среднюю плотность включений в рассматриваемых областях, рассчитанную с учетом глубины резкости микроскопа МБС-10, которая составляет ~ 1,5 мм (рисунок 4.10).



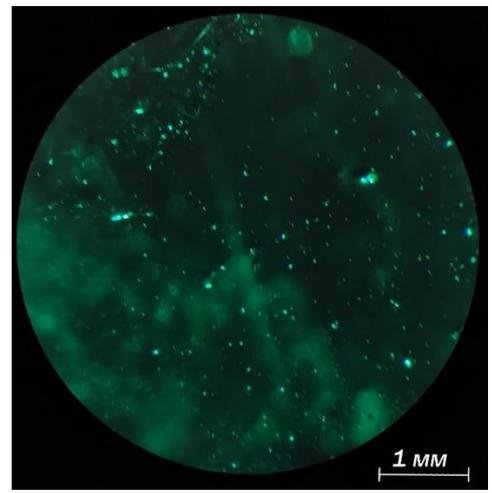
$2,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$
а



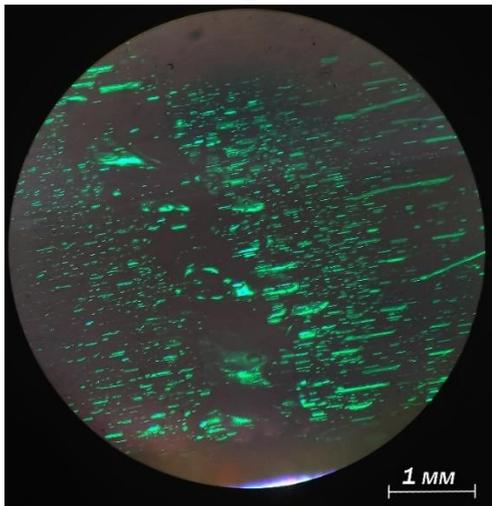
$3,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$
б



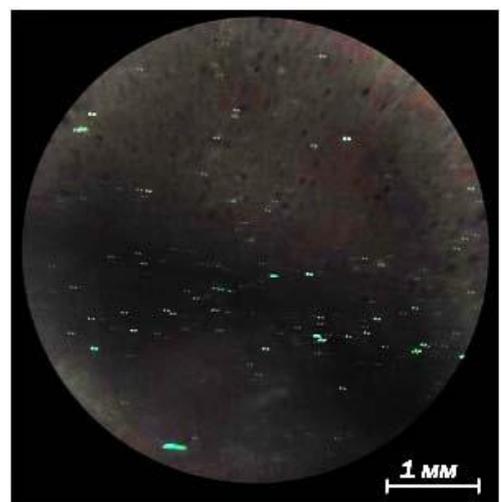
$2,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$
в



$8,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$
г



$2,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$
д



$4,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$
е

Рисунок 4.10 – Плотность включений в областях с включениями (а, в, д) и относительно чистых (б, г, е), на которых были сняты оптические спектры пропускания кристаллов KCNSH, выращенных из растворов с $[\text{KCSH}]:[\text{KNSH}] = 3,7:1$ (а, б), $1:1$ (в, г), и $1:2$ (д, е)

Можно отметить, что в целом прозрачность кристаллов в УФ области (рисунок 4.9) коррелирует с реальной структурой образцов (рисунки 4.7 и 4.10). Соответственно, для улучшения качества кристаллов недостаточно устранить секториальную неоднородность. Необходимо исследовать причины возникновения других возможных видов дефектов и неоднородностей в смешанных кристаллах и искать пути их устранения.

4.4 Исследование зонарной неоднородности профилированных кристаллов KCNSH

Используя зависимость состава кристалла от состава раствора (рисунок 4.2 а) и экспериментальные данные о растворимости смешанных солей (п. 3.1), можно рассчитать изменение состава профилированного кристалла вдоль направления роста. Пусть масса воды в растворе равна 400 г (что соответствует примерно 0,5 литрам раствора), начальная температура раствора - 44 °С, радиус профилированного кристалла r - 1 см, а его плотность ρ определяется по рентгеноструктурным данным (таблица 3.5). По температурным зависимостям $C_m = f(T)$ (уравнения (3.1) – (3.3.)) можно рассчитать равновесные концентрации смешанных солей KCNSH, и, соответственно, солей KCSH и KNSH, в растворах с соотношением [KCSH]:[KNSH] = 3,7:1, 1:1, 1:2 при температуре 44 °С ($m_{KCNSH}^i = m_{Co}^i + m_{Ni}^i$, i – номер шага в итерационной схеме расчета.). Так, например, в растворе с соотношением [KCSH]:[KNSH] = 3,7:1 при температуре 44 °С и $m_{\text{воды}} = 400$ г масса смешанной соли равна $m_{KCNSH}^i = 94,4$ г ($m_{Co}^i = 74,32$ г, $m_{Ni}^i = 20,08$ г).

Рассмотрим итерационную схему расчета роста кристалла KCNSH, считая, что на каждом i -ом шаге длина кристалла увеличивается на постоянную величину Δl . Тогда масса кристалла увеличивается на

$$\Delta M_{KCNSH}^i = \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot \Delta l \quad (4.2)$$

Поскольку атомные массы Ni и Co близки ($M_{Ni}=58,7$ г/моль, $M_{Co}=58,9$ г/моль) и также близки параметры решетки кристаллов KNSH и KCSH (таблица 3.5), мы не учитываем зависимость плотности кристалла KCNSH от его состава и полагаем $\rho=2,23$ г/см³. Мы также предполагаем, что кристалл растет в кинетическом режиме, то есть составы раствора вблизи поверхности кристалла и вдали от нее одинаковы.

Пусть на i -ом шаге массовые доли KCSH в кристалле и в солевой массе раствора равны соответственно x_{Co}^i и y_{Co}^i , при этом x_{Co}^i определяется из уравнения (3.8):

$$x_{Co}^i = \frac{y_{Co}^i}{K(1-y_{Co}^i)+y_{Co}^i} \quad (4.3)$$

Тогда массы изоморфных компонентов в выросшем слое равны:

$$\Delta M_{Co}^i = \Delta M_{KCNSH}^i * x_{Co}^i \quad (4.4)$$

$$\Delta M_{Ni}^i = \Delta M_{KCNSH}^i - \Delta m_{Co}^i \quad (4.5)$$

Вследствие перехода изоморфных компонентов в кристалл в разных соотношениях их массы в растворе изменятся и станут равны:

$$m_{Co}^{i+1} = m_{Co}^i - \Delta M_{Co}^i \quad (4.6)$$

$$m_{Ni}^{i+1} = m_{Ni}^i - \Delta M_{Ni}^i \quad (4.7)$$

Тогда новые значения y_{Co}^{i+1} в солевой массе раствора и x_{Co}^{i+1} в следующем слое кристалла станут равны:

$$y_{Co}^{i+1} = \frac{m_{Co}^{i+1}}{m_{Co}^{i+1} + m_{Ni}^{i+1}} \quad (4.8)$$

$$x_{Co}^{i+1} = \frac{y_{Co}^{i+1}}{K*(1-y_{Co}^{i+1})+y_{Co}^{i+1}} \quad (4.9)$$

Результаты итерационных расчетов состава кристаллов на длине 2 см для секторов роста {001} ($K_{001} = 4,4$) и {110} ($K_{110} = 2,8$) представлены на рисунке 4.11.

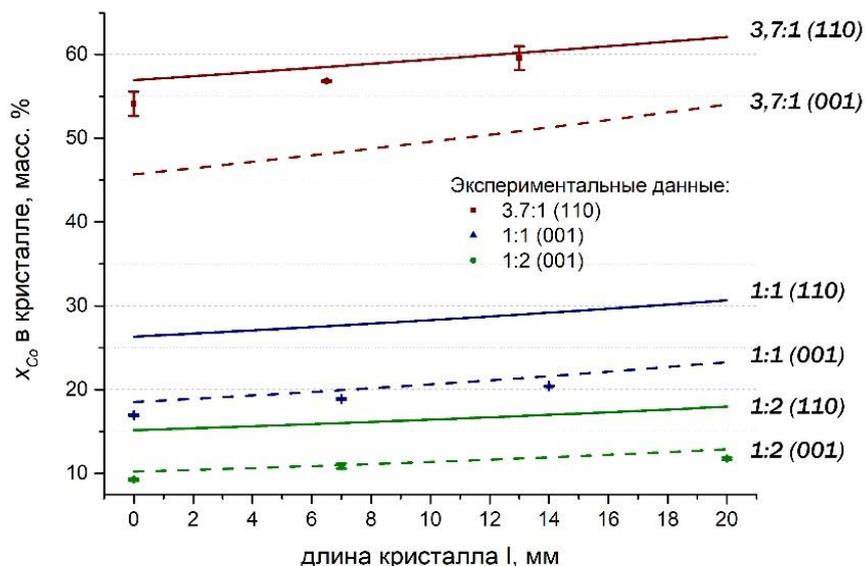


Рисунок 4.11 - График изменения состава профилированного смешанного кристалла KCNSH в направлении роста граней (001) и (110). Кривые одного цвета соответствуют составу раствора с одинаковым соотношением [KCSH]:[KNSH]. Точками обозначены экспериментальные данные

На графике видно, что состав начальных слоев кристалла отличается от последних нарастающих слоев на несколько процентов. В секторе (001) кристалла, выращенного из раствора, обогащенного кобальтовым компонентом, эта разница достигает 8 масс. %.

Для подтверждения теоретических расчетов, было исследовано изменение состава вдоль направления роста профилированных кристаллов KCNSH, выращенных методом снижения температуры раствора (точки на рисунке 4.11). Для кристаллов KCNSH, выращенных из растворов с соотношением [KCSH]:[KNSH] = 1:1 и 1:2, были получены данные для сектора {001}, для кристалла, выращенного из растворов с соотношением [KCSH]:[KNSH] = 3,7:1, — для {110}. На графиках видно, что реальная концентрация кобальта в профилированных кристаллах не постоянна, а её изменение по длине кристалла близко к рассчитанному.

Таким образом, можно убедиться, что зонарная неоднородность смешанных кристаллов KCNSH значительна, и требуется предпринять меры для её устранения или уменьшения.

4.5 Расчет подпитки для снижения зонарной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH

Возможным способом устранения зонарной неоднородности (или уменьшения до приемлемых значений) является использование подпитки раствора, для правильной организации которой необходимо рассмотреть процессы, приводящие к изменению состава кристалла в процессе его роста.

Само по себе изменение состава кристалла является следствием изменения состава раствора на фронте кристаллизации. Расчет, проведенный в предыдущем параграфе (рисунок 4.11), учитывал лишь валовое изменение концентраций изоморфных компонентов в растворе вследствие различия их коэффициентов распределения. При этом не принимались во внимание процессы массопереноса, от скорости которых зависит распределение состава по объему раствора. Между тем эти процессы оказывают сильное влияние на состав приповерхностных слоев раствора, в особенности на начальной стадии роста, когда происходит формирование диффузионного пограничного слоя.

Впервые задача распределения компонентов между жидкой и твердой фазами в зависимости от скорости роста кристалла и движения жидкой фазы была рассмотрена в работах Тиллера с соавторами [123] и Бартона, Прима, Сликхтера [124] на примере сегрегации примеси при направленной кристаллизации в расплаве. В самом общем виде эта задача описывается уравнением конвективной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C - (\mathbf{V} \nabla)C \quad (4.10)$$

где C – концентрация вещества в жидкой фазе, \mathbf{V} – вектор скорости потока. Используемые в данном разделе обозначения приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Обозначения, используемые для расчета подпитки растворов

R	нормальная скорость роста кристалла
t	время
x	координата в неподвижной системе координат, обозначающая расстояние от точки начала кристаллизации: $x=Rt$
K_0	равновесный обобщенный коэффициент распределения компонентов
K^*	эффективный обобщенный коэффициент распределения компонентов в стационарном режиме
$K(x)$	эффективный обобщенный коэффициент распределения компонентов в начальном переходном режиме при длине кристалла x
k_0	равновесный коэффициент распределения $K_2Co(SO_4) \cdot 6H_2O$
k^*	эффективный коэффициент распределения $K_2Co(SO_4) \cdot 6H_2O$ в стационарном режиме
$k(x)$	эффективный коэффициент распределения $K_2Co(SO_4) \cdot 6H_2O$ в начальном переходном режиме при длине кристалла x
C_∞	мольная доля $K_2Co(SO_4) \cdot 6H_2O$ в солевой массе в объеме раствора
C_T	мольная доля $K_2Co(SO_4) \cdot 6H_2O$ в солевой массе раствора на границе фаз
C^*	мольная доля $K_2Co(SO_4) \cdot 6H_2O$ в солевой массе в объеме раствора в стационарном режиме
$c(x)$	мольная доля $K_2Co(SO_4) \cdot 6H_2O$ в кристалле в точке с координатой x
c_0	начальная мольная доля $K_2Co(SO_4) \cdot 6H_2O$ в кристалле
c^*	мольная доля $K_2Co(SO_4) \cdot 6H_2O$ в кристалле в стационарном режиме
δ	толщина диффузионного слоя в растворе
D	коэффициент диффузии компонента в растворе

При решении уравнения (4.10) задаются начальные и граничные условия, которые определяют:

- концентрацию вещества на фронте кристаллизации в начальный момент времени:

$$C = C_0 \text{ при } t=0 \quad (4.11)$$

- материальный баланс вещества на фронте кристаллизации (равенство потоков вещества, приходящего на границу раздела фаз из кристалла и уходящего из неё в жидкую фазу):

$$D \frac{d^2c}{dx^2} + R \frac{dc}{dx} = 0 \quad (4.12)$$

- закон изменения концентрации вещества или ее значение в конечной точке кристаллизации (или на бесконечности):

$$C = C_0 \text{ при } x \rightarrow \infty \quad (4.13)$$

В работе Тиллера [123] рассматривался случай диффузионного массообмена в объеме бесконечной длины. Общая схема, объясняющая изменение состава кристалла в процессе его роста, представлена на рисунке 4.12. В качестве примера рассматривается случай $k_0 < 1$, когда растворимость вещества в кристалле меньше его растворимости в жидкой фазе.

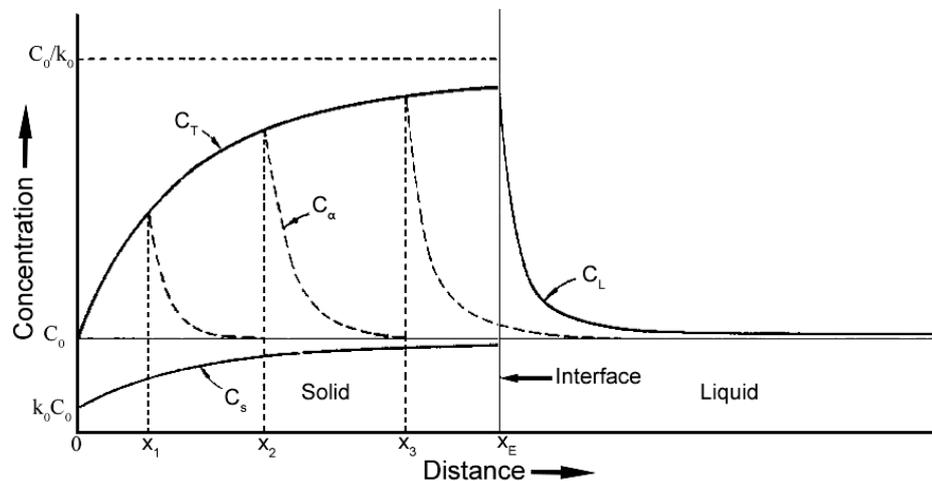


Рисунок 4.12 - Схема распределения вещества в кристалле и в жидкой фазе [123].
Пояснения в тексте

В начальный момент времени концентрация вещества в жидкой фазе на границе с кристаллом равна C_0 , а его концентрация в кристалле определяется согласно равновесному коэффициенту распределения k_0 :

$$C_s = k_0 C_0 \quad (4.14)$$

При $k_0 < 1$ часть вещества будет «отталкиваться» кристаллом и накапливаться в приповерхностном слое. Поэтому на следующем шаге кристаллизации ($x=x_1$) у границы кристалла в жидкой фазе будет существовать некий концентрационный профиль $C_\alpha(x)$ со значением C_T непосредственно у самой границы фаз. В следующий момент, при $x = x_2$ в приповерхностном слое

накопится еще больше вещества, и значение C_T увеличится. Так будет продолжаться до тех пор, пока поток вещества, оттесняемого кристаллом, не уравновесится его оттоком в объем расплава (раствора) за счет диффузии. После этого состав жидкой фазы на фронте кристаллизации перестанет меняться, и процесс перейдет в стационарный режим, характеризующийся концентрацией вещества в жидкой фазе C_L с постоянным ее значением у границы ($C_T = const$ при любом t). Начальный этап, когда концентрация вещества в приповерхностном слое жидкой фазы существенно изменяется относительно первоначального значения C_0 , меняя состав вновь образуемого слоя кристалла, называется начальным переходным режимом роста. На рисунке 4.12 профили изменения концентраций в приповерхностном слое и в кристалле в этом режиме определены кривыми C_T и C_S , соответственно.

Тиллером было получено приближенное решение задачи в предположении экспоненциальной зависимости состава жидкой фазы от расстояния до фронта кристаллизации с учетом материального баланса:

$$k(x) = 1 - (1 - k_0)e^{-k_0 \frac{R}{D}x} \quad (4.15)$$

где k_0 – равновесный коэффициент распределения, R – нормальная скорость роста кристалла, D – коэффициент диффузии в жидкой фазе, x – координата от точки начала кристаллизации.

В отличие от модели Тиллера в модели Бартона - Прима – Сликтера (БПС) [124] учитывалось перемешивание в жидкой фазе. Поскольку скорость движения жидкости на границе с твёрдым телом равна нулю [125], вблизи поверхности из-за сил вязкого трения образуется пограничный гидродинамический слой. Он характеризуется толщиной δ_0 , в пределах которой скорость потока изменяется от нуля до ее характерного значения в объеме жидкости. Изменение скорости потока влияет на концентрацию вещества в приповерхностном слое, и расстояние, на котором происходит ее существенное изменение, называется толщиной пограничного диффузионного

слоя δ . Согласно теоретическим оценкам, толщина гидродинамического слоя примерно на порядок превосходит толщину диффузионного слоя [125]:

$$\delta_0 = 5,2 \sqrt{\frac{\nu x}{U_0}} \quad (4.16)$$

$$\delta = 3 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu x}{U_0}} \quad (4.17)$$

где ν – кинематическая вязкость жидкости, D – коэффициент диффузии, U_0 – скорость основного потока.

Модель БПС использует так называемое приближение Нернста, в котором принимается, что в пределах пограничного диффузионного слоя толщиной δ движение жидкости отсутствует, и массоперенос осуществляется только за счет диффузии, а за его пределами происходит полное перемешивание, то есть концентрация вещества во всех точках равна C_0 . Таким образом, в отличие от модели Тиллера, в модели БПС решение задачи конвективной диффузии ограничено конкретным значением – толщиной диффузионного слоя δ , и в этом случае граничное условие (4.13) записывается в форме

$$C = C_0 \text{ при } x = \delta \quad (4.18)$$

Решение для эффективного коэффициента распределения в стационарном режиме роста по модели БПС записывается в следующем виде:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{R}{D}\delta}} \quad (4.19)$$

Позднее, в работе [126] для модели БПС было найдено полное решение задачи, включая начальный переходный режим:

$$k(x) = \frac{c(x)}{C_\infty} = k^* - (k^* - k_0)e^{-\alpha x} \quad (4.20)$$

$$\alpha = \frac{R k_0}{D k^*} \frac{1}{1 - (1 + \Delta)e^{-\Delta}} \quad (4.21)$$

$$k^* = \frac{c^*}{C_\infty} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}}, \Delta = \frac{R\delta}{D} \quad (4.22)$$

Решение является приближенным, его точность в сопоставлении с другими моделями анализируется в [126].

Используя уравнения (4.20) – (4.22) можно проследить, как изменяется концентрационный профиль C_T у границы кристалла при различных скоростях движения потока (различные значения δ) (рисунок 4.13). Расчет проведен при следующих параметрах: $k_0 = 0,38$; $R = 2,3 \cdot 10^{-9}$ м/с (0,2 мм/сут); $D = 1,217 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

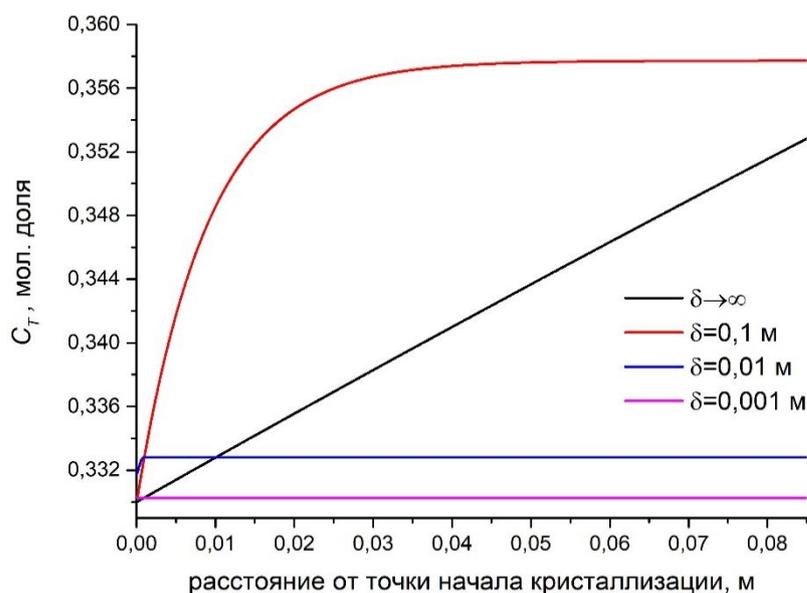


Рисунок 4.13 - Изменение профиля концентрации вещества в растворе на границе с кристаллом в зависимости от задаваемой толщины диффузионного слоя δ

При $\delta \rightarrow \infty$ концентрация у поверхности кристалла постоянно изменяется, не выходя на плато даже на значительном расстоянии от начала кристаллизации (рисунок 4.13). Это случай, который описывается моделью Тиллера [123]. Три другие кривые, изображенные на рисунке 4.13, относятся к модели БПС [124], и чем меньше толщина диффузионного слоя, тем быстрее C_T достигает своего постоянного значения, т.е. быстрее достигается стационарный режим роста. Следует заметить, что все четыре кривые пересекаются в начальной точке кристаллизации, то есть начальный состав кристалла не зависит от скорости перемешивания жидкой фазы и будет всегда одинаковым в силу уравнения (4.14).

Таким образом, зонарная неоднородность в многокомпонентных кристаллах связана не только с изменением состава жидкой фазы в процессе роста из-за разницы в коэффициентах распределения различных компонентов, но и вследствие нестационарности процессов массообмена в начальном переходном режиме. Для устранения такой зонарности необходимо поддерживать постоянным состав раствора вблизи растущей грани. Возможным способом решения этой задачи является организация подпитки раствора по специальному закону, который учитывал бы особенности изменения состава раствора как в стационарном, так и в нестационарном режиме.

Стационарный режим подпитки учитывает изменение солевой массы раствора за счет различного вхождения компонентов в кристалл, которое необходимо регулировать для поддержания как постоянного пересыщения, так и постоянного состава кристалла.

При росте кристалла в цилиндрическом формообразователе диаметром d с постоянной скоростью R за время t объем выросшего кристалла составит $V = \pi \frac{d^2}{4} Rt$. Тогда массы KCSH и KNSH в кристалле равны соответственно

$$m_{Co} = c\rho V \frac{M_{KCSH}}{M_{KCNSH}}; \quad m_{Ni} = (1 - c)\rho V \frac{M_{KNSH}}{M_{KCNSH}} \quad (4.23)$$

Здесь $\rho = 2,23$ г/см³ – средняя плотность кристалла KCNSH согласно рентгеноструктурным исследованиям (таблица 3.5), M_{KCSH} , M_{KNSH} и M_{KCNSH} – молярные массы KCSH, KNSH и средняя молярная масса KCNSH, которые ввиду близости масс атомов Co и Ni можно считать одинаковыми с точностью до 0,05 %. Тогда уравнение (4.23) упрощается, а поскольку m_{Co} и m_{Ni} линейно зависят от времени и состав кристалла c остается постоянным, скорости подачи подпиточных растворов будут постоянными и в пересчете на массы солей составят:

$$\frac{dm_{Co}}{dt} = c\rho \frac{\pi d^2 R}{4}; \quad \frac{dm_{Ni}}{dt} = (1 - c)\rho \frac{\pi d^2 R}{4} \quad (4.24)$$

В таблице 4.3 приведен пример режимов стационарной подпитки растворами KCSH и KNSH, насыщенными при 30 °С, рассчитанный по данным о растворимости солей [25]. Необходимые для расчетов значения плотности подпиточных растворов KCSH и KNSH составляют $\rho_{KCSH}=1,08$ г/см³ и $\rho_{KNSH}=1,03$ г/см³. Ориентация поверхности кристаллов – (110), $d=20$ мм и $R=0,8$ мм/сут.

Таблица 4.3 - Скорость подпитки растворов KCNSH и отбора конденсата в стационарном режиме

Соотношение [KCSH]:[KNSH] в растворе	Подпиточный раствор	Скорость подачи раствора, мл/сут	Скорость отбора конденсата, мл/сут
1:2	KCSH	0,35	0,3
	KNSH	4,49	4,15
1:1	KCSH	0,65	0,56
	KNSH	3,89	3,59

Расчет подпитки в нестационарном (начальном переходном) режиме представляется более сложным. Во-первых, для исследуемых солей (KCSH и KNSH) неизвестны некоторые параметры, необходимые для расчетов по формулам (4.20) – (4.22), а именно – коэффициенты диффузии, вязкости и равновесные коэффициенты распределения, которые к тому же зависят от состава раствора (рисунок 4.2 б). Во-вторых, формулы (4.20) – (4.22) не учитывают зависимость скорости роста кристалла от концентраций каждого из компонентов. Тем не менее, поскольку такое решение для многокомпонентных кристаллов отсутствует, мы решили воспользоваться результатами [126], обойдя упомянутые ограничения путем экспериментального определения параметра α . В этом параметре, который, собственно говоря, и задает форму концентрационного профиля, учтено влияние скорости роста кристалла, коэффициента диффузии компонента, его равновесного коэффициента распределения и вязкости раствора (через параметр δ).

С этой целью без подпитки были выращены два кристалла из растворов с соотношениями компонентов $[KCSH]:[KNSH]=1:2$ и $1:1$ на затравках с ориентацией поверхности (110) при тех же условиях, которые использовались в дальнейшем. Температура насыщения растворов составляла $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость роста обоих кристаллов составила $0,8\text{ мм/сут}$. Экспериментальные данные, полученные с помощью атомно-эмиссионного анализа, о распределении $[K_2Co(SO_4)\cdot 6H_2O]$ по длине этих образцов хорошо аппроксимируются кривыми, рассчитанными по формуле (4.20) при $\alpha = 0,50$ для обоих составов (рисунок 4.14). Значения k_0 и k^* определяли по начальному составу кристаллов (формула (4.14)) и по его составу после выхода концентрационной зависимости на плато. Они составили: при $[KCSH]:[KNSH]=1:2$ $k_0 = 0,35$, $k^* = 0,45$, а при $[KCSH]:[KNSH]=1:1$ $k_0 = 0,42$, $k^* = 0,53$.

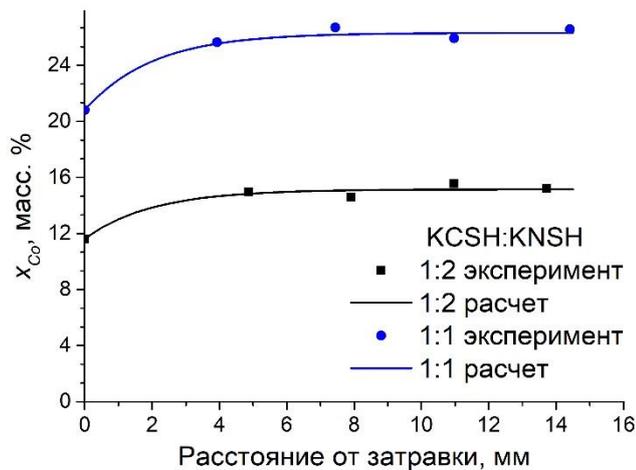


Рисунок 4.14 - Распределение $K_2Co(SO_4)\cdot 6H_2O$ по длине кристаллов с ориентацией поверхности (110), выращенных без подпитки из растворов с соотношениями компонентов $[KCSH]:[KNSH]=1:2$ и $[KCSH]:[KNSH]=1:1$ - эксперимент и расчет по формуле (4.20)

Подпитка раствора необходима для того, чтобы обеспечить равномерное распределение компонентов по кристаллу, то есть в этом случае $c(x) = const = c$. При этом, однако, состав раствора C_{∞} будет меняться во времени, а значит, разным точкам по длине кристалла будет отвечать раствор различного

состава, то есть его можно рассматривать как функцию x . Тогда уравнение (4.20) следует записать таким образом:

$$k(x) = \frac{c}{C_{\infty}(x)} = k^* - (k^* - k_0(0))e^{-\alpha x} \quad (4.25)$$

откуда получаем

$$C_{\infty}(x) = \frac{c}{k^* - (k^* - k_0(0))e^{-\alpha x}} \quad (4.26)$$

Поскольку подпитка позволяет лишь добавлять компонент в раствор, а не удалять его оттуда, она должна осуществляться раствором того компонента, долю которого в солевой массе раствора необходимо повысить, то есть в данном случае раствором $K_2Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$. Расчеты необходимых изменений концентрации $K_2Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$ (то есть величины $1 - C_{\infty}(x)$) по мере роста кристаллов для поддержания их постоянного состава по формуле (4.26) приведены на рисунке 4.15. Дифференцируя эти графики, получим необходимую скорость изменения процентного соотношения компонентов в растворе.

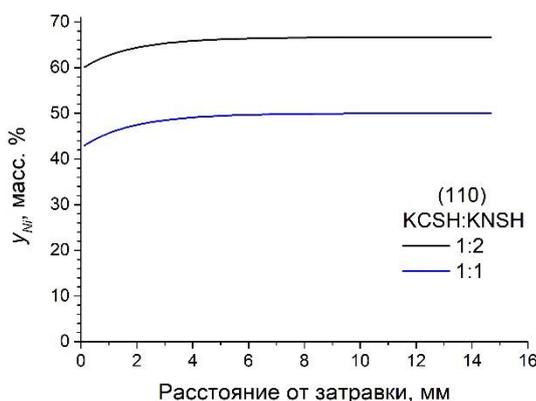


Рисунок 4.15 - Графики управляемого изменения мольной доли $K_2Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$ в солевой массе растворов с соотношениями компонентов $[KCSH]:[KNSH]=1:2$ и $[KCSH]:[KNSH]=1:1$ для поддержания постоянного состава кристаллов $KCNSH$ с ориентацией поверхности (110)

Если обозначить соотношение концентраций компонентов в объеме раствора как p , то добавление вещества в раствор приведет к изменению этого соотношения на величину Δp . Легко получить следующие формулы, которые

позволяют рассчитать, какую массу Δm соли необходимо добавить, чтобы получить требуемое смещение состава Δp :

$$\Delta m_{Ni} = m_{Ni} \frac{\Delta p}{p}; \quad \Delta m_{Co} = m_{Co} \frac{\Delta p}{p - \Delta p} \quad (4.27)$$

Разделив расстояние на скорость роста кристалла, перейдем к временной шкале, а разделив величины (4.27) на концентрацию подпиточного раствора, получим объем раствора, который необходимо подавать в кристаллизатор за определенный отрезок времени, то есть скорость подачи растворов. Результаты расчета для 5-литрового кристаллизатора при подпитке растворами, насыщенными при 30 °С, приведены на рисунке 4.16 а.

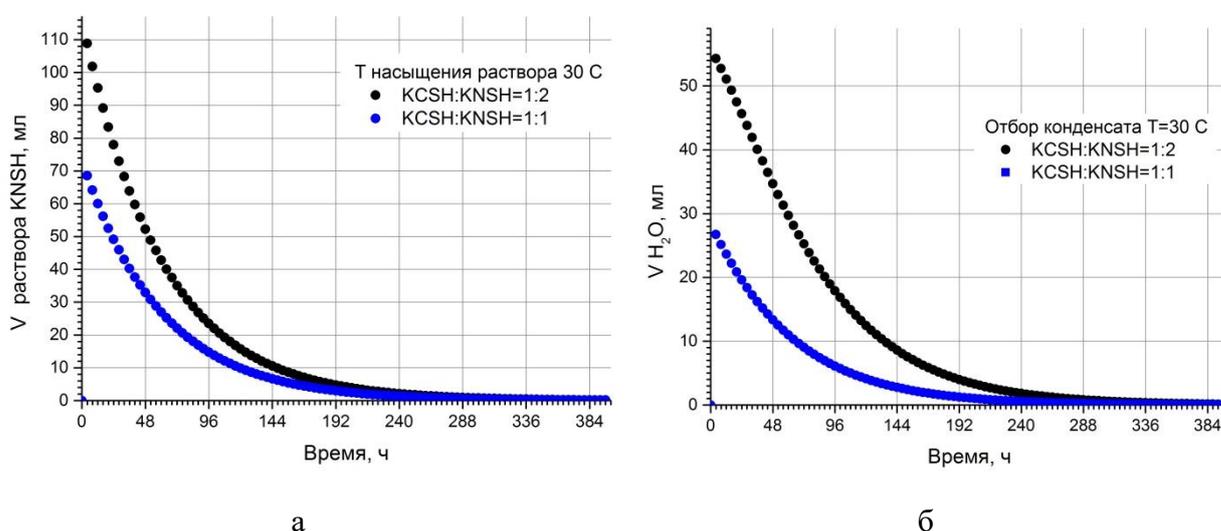


Рисунок 4.16 – Графики подачи подпиточных растворов KNSH, насыщенных при 30 °С (а) и отбора конденсата в нестационарном режиме (б) для поддержания постоянного состава кристаллов с ориентацией поверхности (110), выращиваемых из растворов с соотношениями компонентов [KCSH]:[KNSH]=1:2 и [KCSH]:[KNSH]=1:1

Температура насыщения маточных растворов KCNSH при росте методом температурного перепада с подпиткой составляла 40 °С. Согласно совместным изотермам растворимости (рисунок 3.1), при добавлении в раствор дополнительных количеств $K_2Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$ суммарная растворимость солей понижается. Для того чтобы фигуративная точка раствора оставалась на изотерме $T=40$ °С, необходимо также вместе с KNSH подавать в раствор строго определенное количество воды. Объем воды,

содержащийся в подпиточном растворе, в данном случае избыточен, поэтому часть ее необходимо удалять путем отбора конденсата. График отбора конденсата приведен на рисунке 4.16 б.

Таким образом, сочетание двух режимов подпитки позволяет сохранять неизменным состав раствора у грани кристалла на протяжении всего процесса роста смешанного кристалла.

4.6 Выращивание смешанных кристаллов KCNSH методом температурного перепада

С целью подавления зонарной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH режимы нестационарной и стационарной подпитки были реализованы при выращивании методом температурного перепада, который обеспечивал постоянные температуру роста и пересыщение. Подпитку осуществляли растворами солей KCSH и KNSH, насыщенными при температуре 30 °С с одновременным отбором конденсата. Общая схема ростовой установки и ее вид изображены на рисунках 4.17 и 4.18, соответственно.

В кристаллизаторе 1 находился маточный раствор KCNSH, перегретый на 2-3 °С выше температуры насыщения во избежание образования паразитных кристаллов. Циркуляция раствора в системе осуществлялась с помощью центробежного насоса 2 через промежуточный холодильник 5, в котором температура поддерживалась с помощью термостата 6, в ростовой кристаллизатор 3 непосредственно к кристаллу 4. Изменяя скорость подачи раствора с помощью магнитного привода 7 и температуру в холодильнике с помощью термостата 6, подбиралось оптимальное переохлаждение, влияющее на скорость роста кристалла.

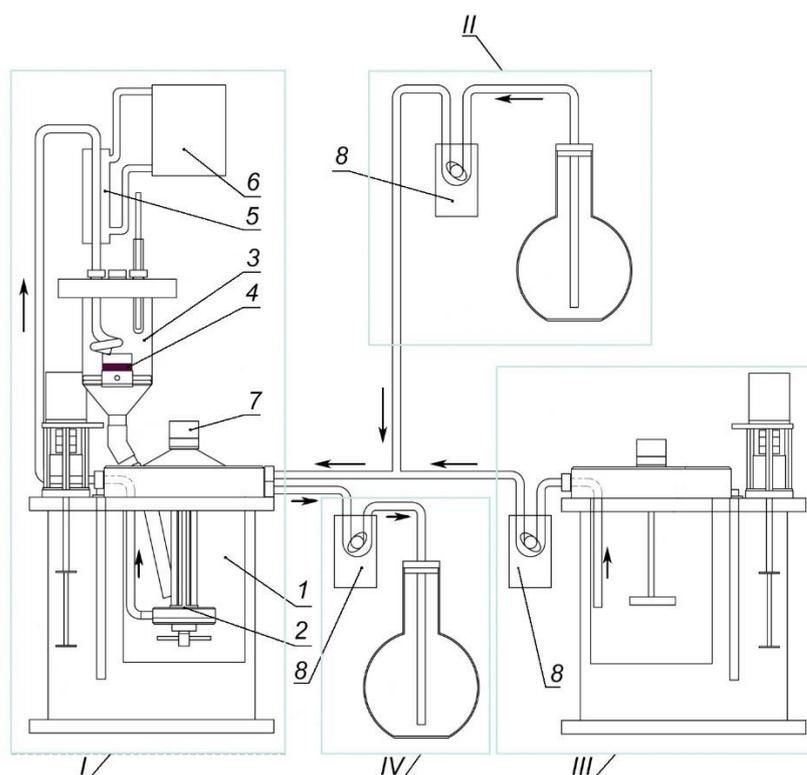


Рисунок 4.17 - Схема ростовой установки для роста кристаллов методом температурного перепада с постоянной подпиткой раствора. I – узел роста, II – узел подпитки для стационарного режима, III – узел подпитки для нестационарного режима, IV – узел отбора конденсата; 1 – кристаллизатор с перегретым раствором, 2 – насос центробежный, 3 – кристаллизатор роста, 4 – кристалл, 5 – промежуточный холодильник, 6 – термостат холодильника, 7 – привод магнитный, 8 – насос перистальтический

Методом температурного перепада с постоянной подпиткой маточного раствора на затравках различной ориентации и состава (смешанный кристалл или кристалл KNSH) была выращена серия кристаллов KCNSH диаметром 18-30 мм и высотой более 10 мм. Переохлаждение раствора варьировалось в диапазоне от 2 до 4 °С, скорость роста от 0,6 до 2,5 мм/сут. При высоких переохлаждениях, выше 3 °С довольно быстро образовывались паразитные кристаллы в соединительных частях установки и иногда на поверхности основного кристалла. Это обстоятельство уменьшало скорость роста кристалла KCNSH и, соответственно, его конечные размеры. Однако в целом, кристаллы, выращенные таким способом, были хорошего структурного

совершенства (п. 4.7), и из них впоследствии были изготовлены оптические элементы.



Рисунок 4.18 - Общий вид ростовой установки для роста кристаллов методом температурного перепада с постоянной подпиткой раствора

4.7 Исследование структурного совершенства кристаллов KCNSH, выращенных методом температурного перепада с постоянной подпиткой раствора

На рисунке 4.19 представлены смешанные кристаллы KCNSH, выращенные методом температурного перепада с подпиткой из растворов с соотношением компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ и $1:2$.



а



б

Рисунок 4.19 - Кристаллы KCNSH, выращенные из растворов с соотношениями [KCSH]:[KNSH] = 1:1 (а) и 1:2 (б)

На рисунке 4.20 представлена рентгеновская топограмма кристалла KCNSH (рисунок 4.19 а), выращенного из раствора [KCSH]:[KNSH] = 1:1. На границе кристалла и подложки отсутствуют включения и дислокации, также отсутствуют области кинематического рассеяния рентгеновских лучей. Это говорит об отсутствии или крайне низком уровне упругих напряжений на гетерогранице. Ранее включения раствора на границе фаз и генерируемые ими пучки дислокаций наблюдались не только в гетероструктурах KCSH/KNSH [59], но и в смешанных кристаллах, выращенных в формообразователях, но без подпитки раствора (рисунки 4.7 и 4.8). Образование включений и дислокаций на гетерогранице кристаллов, выращиваемых из низкотемпературных растворов, является механизмом релаксации напряжений несоответствия [99].

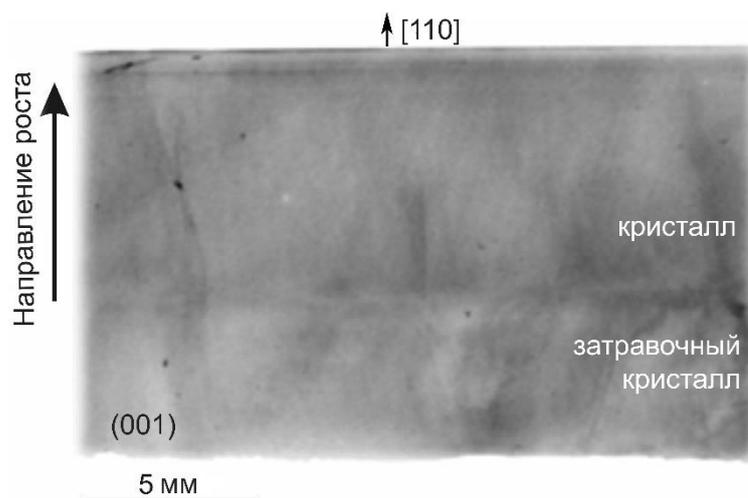


Рисунок 4.20 - Рентгеновская топограмма кристалла KCNSH, выращенного из раствора $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$

Вариации интенсивности на топограмме отражают слабые (менее 1%) вариации состава кристалла в радиальном направлении, обусловленные неравномерной структурой потоков раствора внутри формообразователя. По мере роста кристалла свободный объем формообразователя уменьшается, перемешивание в нем улучшается, и в верхней части кристалла вариации практически отсутствуют.

Следует заметить, что важным условием получения совершенных кристаллов является выбор затравочного кристалла. На рисунке 4.21 представлены оптические фотографии и топограмма кристалла KCNSH, выращенного из раствора с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ на затравочном кристалле KNSH. Через 4 суток после начала роста раствор был слит, а затем через некоторое время залит вновь. Таким образом, следующий слой смешанного кристалла рос на буферном слое смешанного состава. На оптической фотографии видно, что граница 2 между буферным слоем и кристаллом менее выражена в сравнении с границей 1 (рисунок 4.21 в, г). Кроме того, на границе 2 не происходит существенного увеличения количества дислокаций, что хорошо видно на рентгеновской топограмме (рисунок 4.21 б).

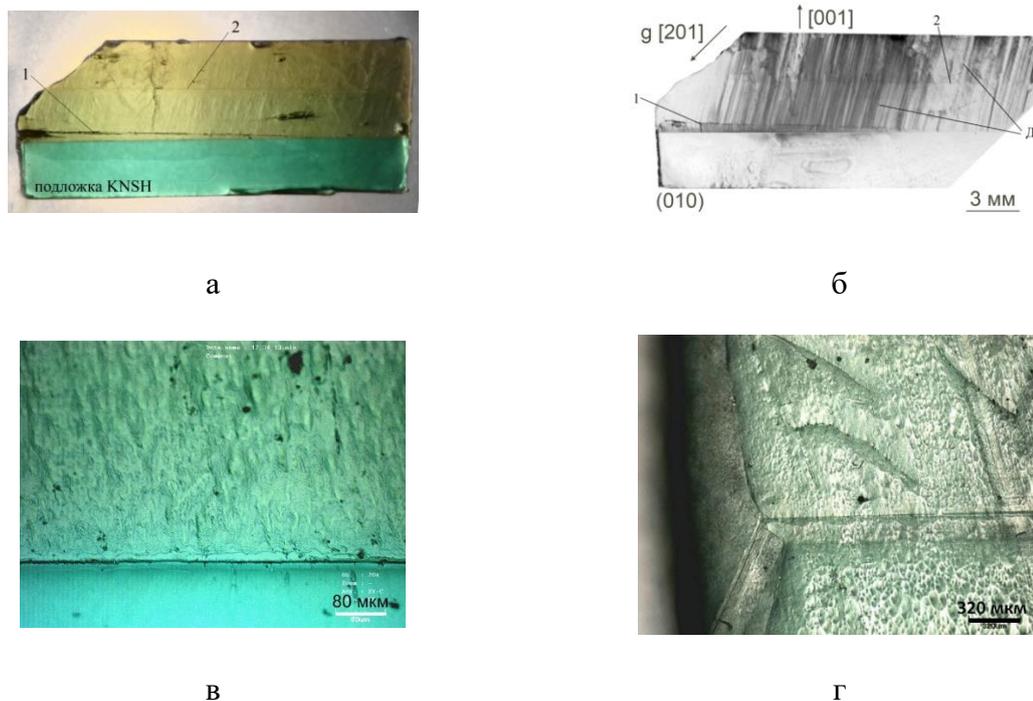


Рисунок 4.21 - Реальная структура кристалла KCNSH, выращенного на подложке KNSH: а – оптическая фотография образца, вырезанного перпендикулярно плоскости подложки, б – проекционная рентгеновская топограмма, в, г – оптические фотографии границ 1 и 2 в кристалле, соответственно

Также был проведен анализ содержания никеля и кобальта вдоль оси роста кристаллов KCNSH, выращенных с подпиткой раствора (рисунок 4.22). Учитывая точность проведенных измерений, состав кристаллов можно считать практически постоянным.

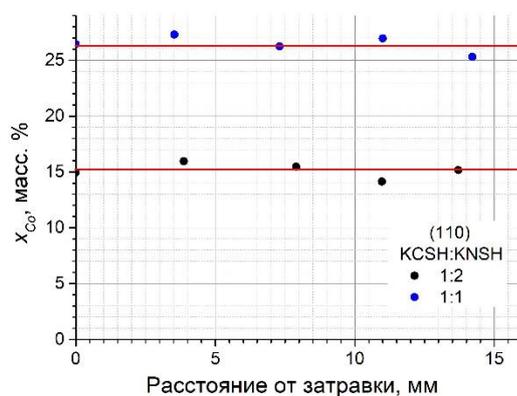


Рисунок 4.22 - Распределение кобальта по длине кристаллов KCNSH, выращенных методом температурного перепада с подпиткой из растворов с соотношениями $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ и $1:2$

4.8 Характеристики оптических фильтров из кристаллов KCNSH.

Выбор оптимального состава

В п. 3.7 упоминалось, что кристаллы, выращенные на открытой платформе из раствора с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1$ содержали наибольшее количество включений и трещин. Кристаллы, выращенные из такого раствора в формообразователях, имели более высокое структурное совершенство, однако отличались повышенной хрупкостью в сравнении с кристаллами других составов. Спектральные характеристики этих кристаллов в плане подавления излучения в нерабочих образцах также были неудовлетворительными (рисунок 4.9): образцы имели самое высокое пропускание в интервале длин волн 800-900 нм.

Кристаллы, выращенные из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1$, содержат примерно эквивалентное количество никеля и кобальта (таблица 4.1). Однако, если полоса поглощения кристалла KCSH в районе 500 нм (рисунок 1.5) практически совпадает с полосой пропускания KNSH, то в интервале 800-900 нм полосы пропускания KCSH и KNSH частично перекрываются (рисунок 1.6). Чтобы подавить этот участок пропускания требуется избыточное содержание никеля в кристалле. Поэтому кристаллы, выращенные из раствора с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1$, не являются лучшим вариантом для использования в приборах солнечно-слепой технологии и были нами исключены из дальнейших исследований.

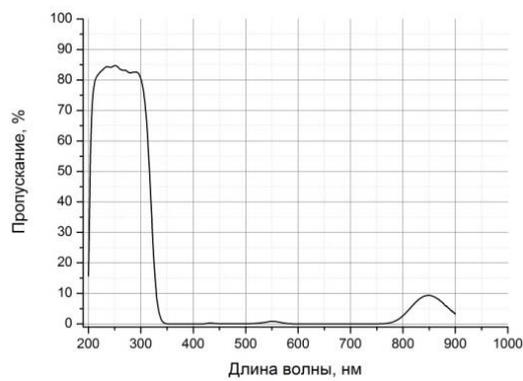
Для определения эффективности фильтрации нерабочей области спектра в зависимости от состава KCNSH были выращены кристаллы из растворов с соотношениями $[KCSH]:[KNSH] = 1:1, 1:2, 1:3$ и $1:4$. Из профилированных кристаллов, выращенных в установке с температурным перепадом и подпиткой, были изготовлены оптические элементы диаметром 18-20 мм и толщиной 10 мм (рисунок 4.23).



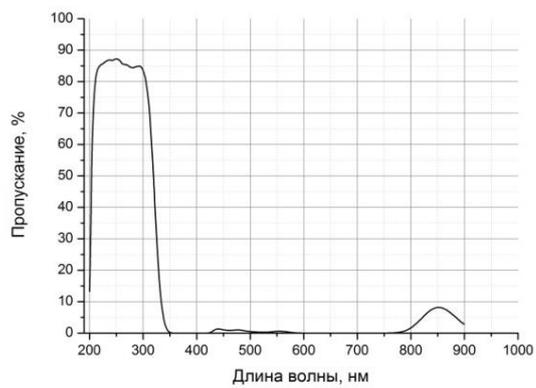
Рисунок 4.23 - Оптические элементы, изготовленные из кристаллов KCNSH , выращенных методом температурного перепада

Элементы были исследованы на предмет пропускания в УФ и видимой областях спектра (рисунок 4.24). Все элементы демонстрируют в УФ области высокое (85 – 87 %) пропускание, то есть практически такое же, как и кристалл $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [25] и на 12 – 20 % выше, чем кристаллы KCNSH , выращенные на открытой платформе (рисунок 3.13). Это говорит об отсутствии в них большого числа рассеивающих центров, а значит, об их достаточно высоком структурном совершенстве. Можно видеть, что степень подавления полос в видимой и ИК областях зависит от состава кристалла (рисунок 4.24).

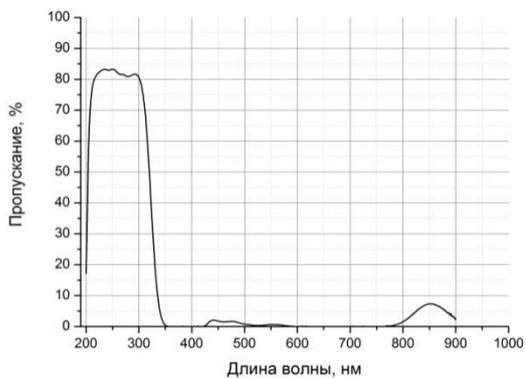
Для количественной оценки фильтрующей способности элементов, было рассчитано их относительное интегральное пропускание в интервале длин волн 350 - 900 нм, то есть отношение интегральной интенсивности прошедшего излучения к интегральной интенсивности падающего (таблица 4.4).



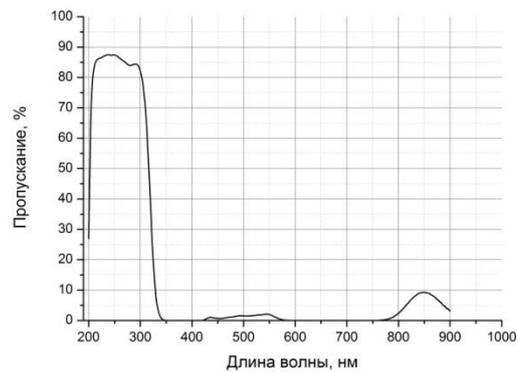
а



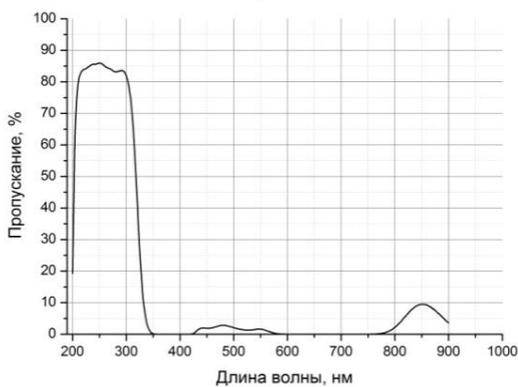
б



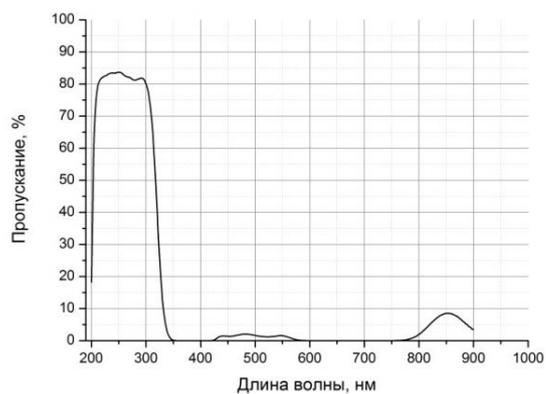
в



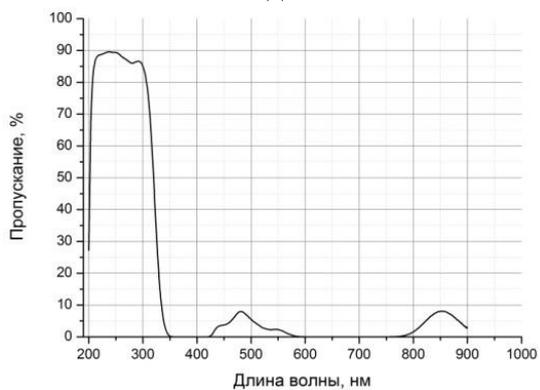
г



д



е



ж

Рисунок 4.24 - Спектры пропускания элементов толщиной 10 мм. Кристаллы были выращены из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH]$: а – 1:1, б-г – 1:2, д, е – 1:3, ж – 1:4

Таблица 4.4 - Относительное интегральное пропускание I/I_0 элементов в интервале длин волн 350-900 нм

Обозначение на рис. 4.24	Соотношение [KCSH]:[KNSH] в растворе	I/I_0
а	1:1	0,014
б	1:2	0,012
в	1:2	0,012
г	1:2	0,013
д	1:3	0,017
е	1:3	0,016
ж	1:4	0,021

Эти данные показывают, что наилучшей фильтрующей способностью обладают кристаллы, выращенные из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$. Учитывая сравнительную высокую температуру дегидратации таких кристаллов (таблица 3.6), состав маточного раствора с соотношением изоморфных компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$ можно считать оптимальным для получения оптического УФ-С элемента с лучшими техническими характеристиками. В дальнейшем мы исследовали кристаллы именно такого состава.

Таким образом, устранение основных источников внутренних напряжений в кристаллах KCNSH позволило предотвратить интенсивную генерацию центров рассеяния (включений) и добиться высоких оптических характеристик. Однако полученные на данном этапе кристаллы имели один очень существенный недостаток – высокую хрупкость. При механическом воздействии на них в процессе изготовления оптических элементов до 80% кристаллов растрескивались.

В работе [127] было проведено исследование трещиностойкости смешанных кристаллов KCNSH в сравнении с однокомпонентными кристаллами KNSH и KCSH. Согласно приведенным данным, при увеличении скорости роста трещиностойкость смешанных кристаллов KCNSH в обоих основных секторах роста (001) и (110) и кристаллов KNSH в секторе (001)

увеличивается, а трещиностойкость кристаллов KCSH и кристаллов KNSH в секторе (110), наоборот, уменьшается (рисунок 4.25).

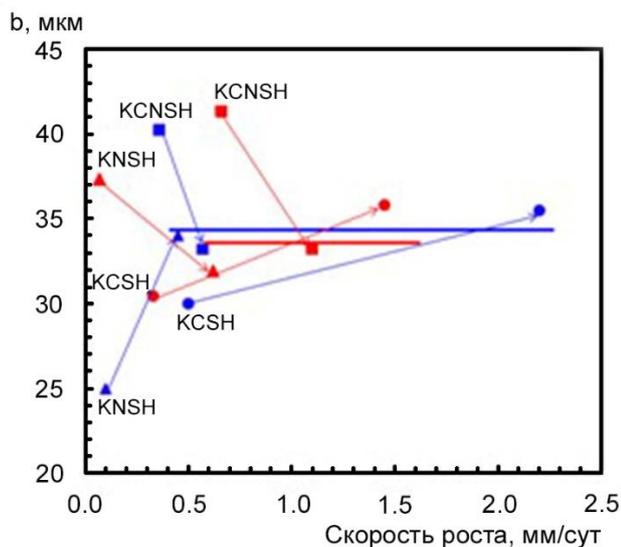


Рисунок 4.25 - Зависимость длины трещин b в кристаллах KCSH, KNSH и KCNSH от скорости роста для секторов (110) и (001) (синие и красные точки соответственно); стрелки отображают повышение скорости роста кристалла; горизонтальные линии – среднее по составам, выращенным при высоких скоростях [127]

Наиболее логичным объяснением наблюдаемых результатов авторы считают их связь с уровнем внутренних напряжений в кристаллах. Так, в кристаллах KCSH при увеличении скорости роста существенно возрастает секториальная неоднородность, что приводит к возрастанию в них уровня внутренних напряжений [128]. Этим объясняется снижение их трещиностойкости при увеличении скорости роста. «Аномальное» поведение кристалла KNSH, который демонстрирует разнонаправленное изменение трещиностойкости в разных секторах, полностью авторам работы [127] не ясно, однако они предполагают, что причина кроется в различной восприимчивости граней KNSH к примесям (в отличие от кристалла KCSH). Согласно [129], грань (110) KNSH не имеет мертвой зоны, тогда как для грани (001) мертвая зона простирается примерно до пересыщения $\sigma = 2\%$. При росте в мертвой зоне в кристаллах, как правило, образуется большое число включений, также увеличивается захват примесей. Все это может снижать

трещиностойкость сектора (001) кристалла KNSH, выросшего с меньшей скоростью роста. Увеличение трещиностойкости смешанных кристаллов KCNSH при увеличении скорости роста авторы связывают с уменьшением неоднородностей - мозаичной и радиальной.

Из вышеизложенного вытекает необходимость исследования условий формирования мозаичной и радиальной неоднородности в профилированных кристаллах KCNSH и способов их подавления. Эти данные необходимы для уточнения оптимальных условий роста и получения менее хрупких кристаллов KCNSH.

Выводы к главе 4

1) Среди всех видов неоднородности в кристаллах KCNSH секториальная неоднородность наиболее ярко выражена и может достигать 11 масс. % в кристаллах, выращенных из растворов с избытком кобальтового компонента. Ее причиной является разница коэффициентов распределения изоморфных компонентов, а также их различная сегрегация разными гранями.

2) Секториальная неоднородность смешанных кристаллов KCNSH может быть устранена при выращивании их в формообразователях, когда рост кристалла осуществляется за счет единственной грани.

3) Методом снижения температуры раствора выращены профилированные кристаллы KCNSH на затравках с ориентацией поверхности (110) и (001). Скорость роста грани (110) меньше, чем грани (001), поэтому при росте на затравках с ориентацией (001) дополнительные грани на боковых поверхностях проявляются чаще. Кристаллы KCNSH, выращенные из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1$, отличаются хрупкостью.

4) Устранение секториальности не является условием, достаточным для полного подавления генерации центров рассеяния в кристаллах KCNSH, что отражается на разнице спектров пропускания различных участков

кристалла. Для решения этой проблемы необходимо уменьшение и других неоднородностей, в первую очередь – зонарной.

5) Зонарная неоднородность смешанных кристаллов KCNSH может достигать 8 масс.%. Она обусловлена формированием начальной переходной области и изменением состава раствора в стационарном режиме. Ее причиной является разница в коэффициентах распределения изоморфных компонентов и их отличие от единицы.

6) Зонарная неоднородность смешанных кристаллов может быть существенно снижена путем подпитки раствора, рассчитанной для стационарного и начального переходного режимов роста таким образом, чтобы поддерживать постоянство состава на фронте кристаллизации. С этой целью реализован способ роста кристаллов KCNSH методом температурного перепада с постоянной подпиткой маточного раствора.

7) При выращивании смешанных кристаллов KNSH в качестве затравочных следует использовать кристаллы, состав которых эквивалентен составу растущего кристалла. Это позволяет избежать гетерометрии на границе кристалл-затравка и, как следствие, формирования включений и дислокаций.

8) Полученные спектры пропускания кристаллов KCNSH демонстрируют прямую зависимость между их структурным совершенством и прозрачностью в УФ области спектра.

9) В профилированных кристаллах KCNSH, выращенных методом температурного перепада с подпиткой, секториальность отсутствует, а зонарность существенно снижена. Они не содержат трещин и большого числа включений и дислокаций. Их прозрачность в УФ-С диапазоне сопоставима с прозрачностью эталонных кристаллов α -NSH, а пропускание в видимой области существенно подавлено.

10) Наилучшей фильтрующей способностью обладают кристаллы, выращенные из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$. Их

использование в качестве материала для УФ фильтра является предпочтительным в сравнении с кристаллами, выращенными из растворов других составов.

11) Несмотря на высокое структурное совершенство и хорошие оптические свойства профилированных кристаллов KCNSH, выращенных методом температурного перепада с подпиткой, они характеризуются высокой хрупкостью при механической обработке. Для улучшения механических характеристик необходимо исследовать условия формирования мозаичной и радиальной неоднородности и определить способы их подавления.

ГЛАВА 5 ОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ РОСТЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ KCNSH И МОЗАИЧНАЯ МИКРОНЕДНОРОДНОСТЬ

Мозаичная микронеоднородность, обнаруженная впервые в кристаллах $K(Cl, Br)$ и $K_2(Cr,S)O_4$ [109], присуща исключительно смешанным кристаллам. При росте монокристаллов одной из причин ее образования могут быть флуктуации состава раствора (например, вследствие нестационарной конвекции), приводящие к нарушению равновесия фаз. Это может вызвать локальные проявления реакции изоморфного замещения.

Как было сказано в предыдущей главе, при росте смешанных кристаллов из водных растворов на границе фаз формируется диффузионный слой, в котором концентрации компонентов значительно отличаются от их концентраций в объеме раствора [124], при этом их значения на фронте кристаллизации зависят от коэффициентов распределения, скорости роста кристалла и скорости потока. В этих условиях причиной мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах может быть любая нестационарность потока раствора. Это может происходить, например, из-за развития турбулентности, в связи с образованием на грани кристалла воздушных пузырей и последующим их отрывом и т. п. Наиболее очевидной причиной может являться обычное реверсивное перемешивание раствора, когда скорость движения раствора от максимального значения падает до нуля, а затем раствор начинает движение в противоположную сторону.

В этой главе описаны результаты исследования мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах KCNSH, причины ее возникновения и способы подавления.

5.1 Методика исследования мозаичной микронеоднородности кристаллов KCNSH методом энергодисперсионного анализа¹

Исследования мозаичной неоднородности состава проводились методом энергодисперсионного анализа на установке Quanta 200D. Поперечные срезы кристаллов, сделанные на алмазной проволочной пиле, подвергали механической шлифовке и полировке. Полировка осуществлялась алмазным порошком с размером зерна 1 мкм. Затем образцы промывали абсолютизированным спиртом.

При построении карт распределения элементов (512×400 пикс.) время экспозиции в одной точке составляло 2000 мс. Сканирование в 32 прохода проводили в пределах участка размером 3×2 мм² с шагом 5,9 мкм по горизонтали и 5 мкм по вертикали. При этом счёт детектора находился в пределах 10-13 тыс. имп./с. Расчёт концентраций производили по Ka линиям Ni и Co.

Обработку полученных карт проводили следующим образом. На первом этапе устраняли вклад шероховатости поверхности в вариации интенсивности на картах распределения Ni. Это обусловлено тем, что шероховатость поверхности вносит свой вклад в вариации интенсивности за счёт экранирования части выходящего рентгеновского излучения краями впадин.

Вклад рельефа поверхности в вариации интенсивности устраняли, вычитая из карт распределения Ni карты распределения K, поскольку концентрация K в образце должна быть постоянной, а все вариации интенсивности обусловлены шероховатостью поверхности. Полученное разностное изображение усреднялось по площади 2 × 2 пикс. для выявления мозаичного строения образца и уменьшения случайных флуктуаций интенсивности. Далее проводился статистический анализ полученного

¹ Исследования были выполнены Ю.В. Григорьевым (Лаборатория электронной микроскопии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)

изображения, при этом за меру вариаций состава принималось среднее абсолютное отклонение $|\delta x_{Ni}|$.

5.2 Явление мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах KCNSH

Наиболее ярко мозаичную неоднородность можно продемонстрировать на примере кристаллов KCNSH, выращенных из раствора с соотношением компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 3,7:1$. Образцы для этого были получены методом испарения растворителя в чашке Петри. Температура насыщения раствора была около 50 °С.

На рисунке 5.1 а, б представлены карты распределения Co и Ni. Среднее содержание компонентов в кристалле отвечает отношению $Co:Ni = 7:3$. Вариации содержания Co и Ni составляют примерно ± 7 ат. % от среднего значения.

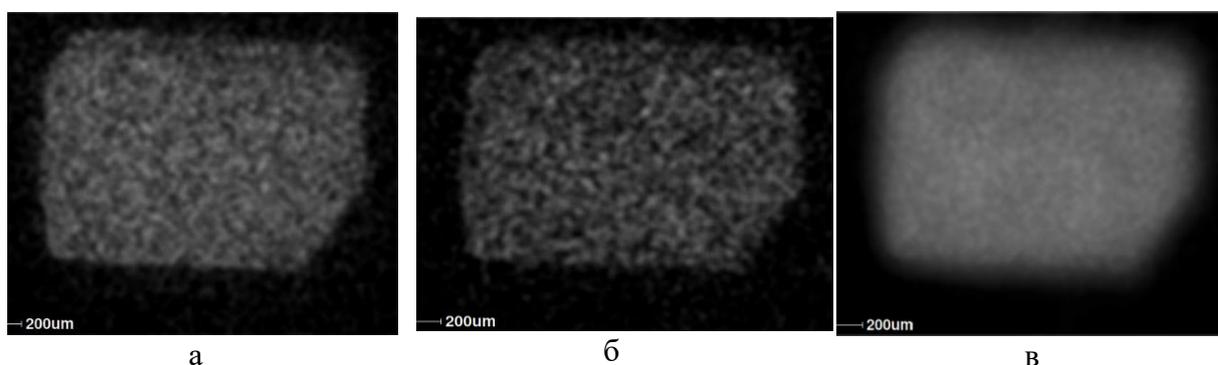


Рисунок 5.1. Изображения кристалла KCNSH, полученные при детектировании характеристического рентгеновского излучения Co (а), Ni (б), усредненные по площади 30×30 мкм; сумма изображений (а) и (б), усредненная по площади 30×30 мкм (в)

Суммарное содержание кобальтового и никелевого компонента в твердом растворе должно в сумме давать 100 %, а значит, быть постоянным с точностью до возможного наличия точечных дефектов, содержание которых мало и находится за пределами чувствительности метода. Неоднородность суммарного изображения (рисунок 5.1 в) существенно меньше, чем исходных

(рисунок 5.1 а и б), что подтверждает факт наличия мозаичной микронеоднородности содержания Co и Ni в кристалле. Остаточная неоднородность изображения может быть вызвана рельефом образца, наличием фоновых помех и нестабильностью пучка. Характерный размер элементов мозаики варьируется в интервале 70-200 мкм.

5.3 Обменные процессы на поверхности кристалла KCNSH как возможная причина образования мозаичной неоднородности

Для понимания причин образования мозаичной неоднородности в процессе роста смешанных монокристаллов был проведен эксперимент по наблюдению изменения морфологии поверхности смешанных кристаллов KCNSH при их контакте с маточным раствором. Изучались процессы, происходящие на поверхности кристаллов в растворах с соотношением изоморфных компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 1:4$ и $3,7:1$.

На первом этапе методом испарения растворителя в чашках Петри были получены спонтанно выпавшие кристаллы, которые извлекли из раствора, и удалили его следы фильтрованной бумагой. Поверхность этих кристаллов не имела ямок травления и была визуально гладкой. На втором этапе эти кристаллы погружали в тот же раствор на 15 мин. Затем их опять вынимали из раствора, осушали поверхность и с помощью оптического микроскопа фиксировали состояние поверхности, на которой наблюдалось большое число ямок травления, в некоторых из которых находились ограненные образования (рисунок 5.2), внешне похожие на микрокристаллы. Размер всех характерных элементов микроморфологии (ямки травления и образований) - ~ 50-200 мкм, то есть совпадает с характерным размером микронеоднородностей, обнаруженных в этих кристаллах энерго-дисперсионным методом. На третьем этапе на исследуемую поверхность кристалла наносили каплю маточного раствора соответствующего состава таким образом, чтобы она целиком покрывала грань кристалла, и исследовали *in situ* процесс взаимодействия

поверхности кристалла с раствором. При этом пересыщение создавалось за счет испарения воды из капли раствора. Наблюдение кристаллизации слоев смешанного состава проводилось до полного испарения растворителя в оптическом и конфокальном режимах микроскопа LEXT OLS3100.

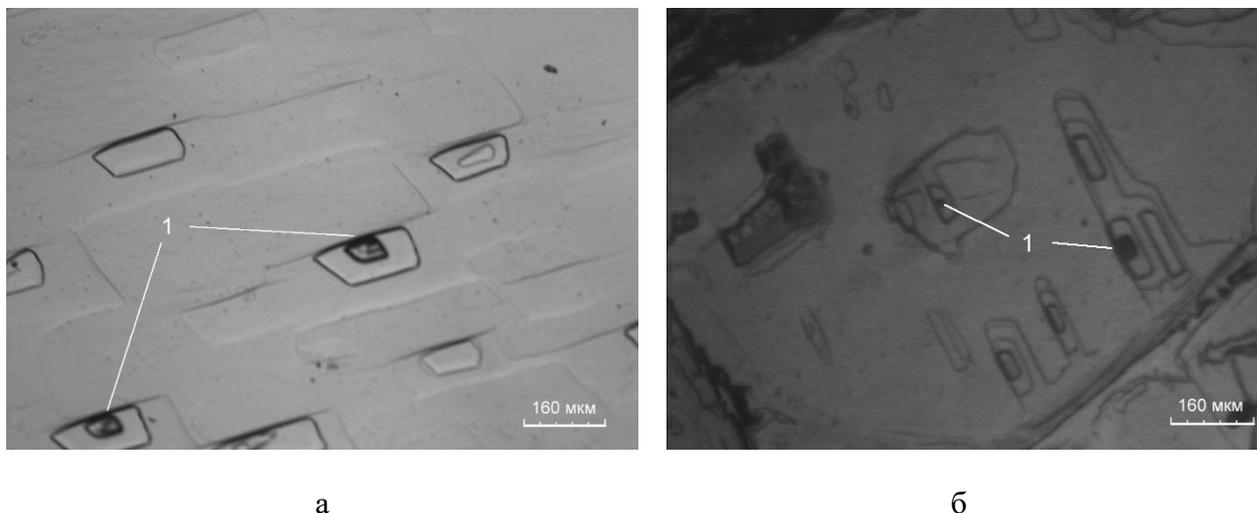


Рисунок 5.2 – Ограниченные образования (1) на грани (110) кристаллов, выращенных из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:4$ (а) и $3,7:1$ (б)

Рисунок 5.3 демонстрирует изменение морфологии поверхности кристалла при её контакте с каплей раствора: ямки постепенно зарастали, при этом находящиеся внутри них микрокристаллы растворялись.

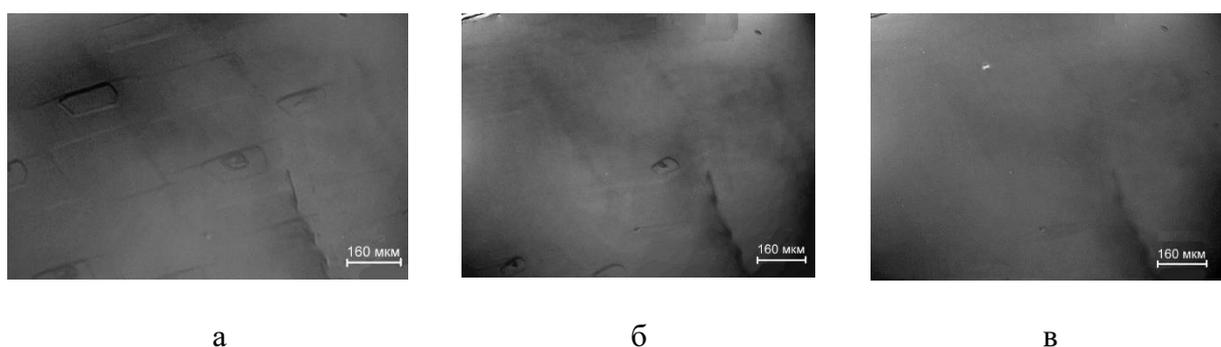


Рисунок 5.3 – Изменение морфологии поверхности кристалла (рисунок 5.2 а) при контакте с раствором равновесного ему состава (а, б, в – снимки одного и того же участка грани, сделанные в различные моменты времени)

То обстоятельство, что микрокристаллы, сформировавшиеся внутри ямок травления, растворяются в капле раствора, а ямки при этом зарастают, однозначно говорит о том, что состав микрокристаллов отличается от состава окружающих областей кристалла, а значит, возникновение таких микрокристаллических образований есть следствие реакции изоморфного замещения. То, что эти образования возникли после повторного погружения кристалла в маточный раствор, говорит о том, что, несмотря на одинаковый состав раствора в чашке Петри и в капле, его состав вблизи поверхности кристалла в процессе его роста и при повторном погружении различается. Наиболее вероятное объяснение заключается в том, что в процессе роста вблизи грани кристалла в растворе сформировался диффузионный слой, состав которого отличался от состава в объеме раствора. Поэтому поверхностный слой выросшего на первом этапе кристалла равновесен не исходному раствору, а раствору другого, измененного состава. Если такой кристалл придет в соприкосновение с раствором исходного состава (что имеет место при повторном погружении – на втором этапе), то равновесие окажется нарушенным, и это может привести к инициации обменных процессов.

Если верно предположение о том, что причиной образования мозаичной микронеоднородности является реакция изоморфного замещения, возникающая вследствие нестационарности состава раствора на фронте кристаллизации, то обменные процессы и характерные для них морфологические изменения можно иницировать даже при относительно небольших изменениях состава раствора. Тогда подавить эти процессы можно, создавая в системе некоторое критическое переохлаждение. Поскольку слабые вариации состава будут, по-видимому, вызывать также слабые изменения морфологии. Для улучшения визуализации этих процессов мы использовали лазерную интерферометрию *in situ*.

5.4 Интерферометрические исследования обменных процессов при росте смешанных кристаллов KCNSH

5.4.1 Методика экспериментов

Изучение обменных процессов при росте кристаллов KCNSH проводили на интерферометре Майкельсона, схема которого аналогична представленной на рисунке 2.5. Цель исследования заключалась в том, чтобы установить, будет ли происходить процесс изоморфного замещения при изменении скорости движения и качественного (различное соотношение изоморфных компонентов) состава раствора, а также можно ли его подавить, создав дополнительное переохлаждение в системе. Исследовалась морфологическая устойчивость граней (110) и (001) кристаллов KCNSH, выращенных из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH]=1:2$, при изменении скорости движения раствора и его качественного состава (соотношения изоморфных компонентов). Образцы для исследования размером до 3 мм получали в чашках Петри спонтанным осаждением кристаллов из раствора с соотношением $[KCSH]:[KNSH]=1:2$, насыщенного при температуре $T = 34,5 - 40$ °C. Перед экспериментом раствор фильтровали через трековую мембрану с порами диаметром 0,2 мкм.

5.4.2 Интерферометрическое исследование обменных процессов в неподвижном растворе

В первой части эксперимента исследовали морфологическую устойчивость граней (001) и (110) кристаллов KCNSH, выращенных из растворов, с соотношением $[KCSH]:[KNSH]=1:2$, при взаимодействии с водными растворами KCNSH. Цель данного эксперимента состояла в том, чтобы, во-первых, обнаружить реакцию изоморфного замещения при контакте кристалла с раствором измененного состава, и, во-вторых, оценить примерный диапазон переохлаждений, в котором данная реакция протекает. Поэтому для этих экспериментов мы брали растворы с достаточно большим отклонением

состава от маточного, в котором был выращен исследуемый кристалл. Массовая доля KCSH в солевой массе этих растворов составляла $y_{Co} = 0,08$ и $0,16$, $T_{нас} = 34,5$ °C. Перемешивание в ячейке с кристаллом отсутствовало, и рост проходил в диффузионном режиме.

Экспериментальная установка представляла собой термостатируемую ячейку с внутренним объемом 35 мл (рисунок 5.4), которая являлась одним из плеч интерферометра Майкельсона. Заранее приготовленный раствор объемом 50 мл в колбе помещали в термостат, чтобы его температура соответствовала температуре в ячейке.

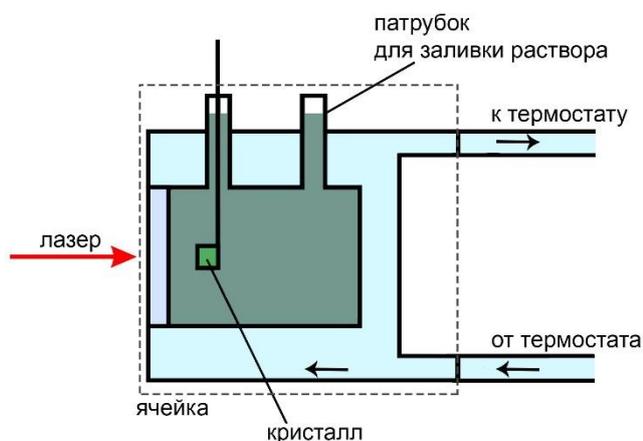


Рисунок 5.4 - Термостатируемая ячейка для исследования поверхности растущего кристалла при взаимодействии со смешанными растворами различного состава

Перед экспериментом ячейку прогревали в течение 30 минут при рабочей температуре. Нагретый до этой же температуры раствор при помощи шприца (также прогретого до рабочей температуры) отбирали из колбы и заливали в ячейку. На начальном этапе и каждый раз перед заменой исследуемого раствора проводилась длительная регенерация грани раствором равновесного состава, в котором соотношение $[KCSH]:[KNSH]=1:2$ ($y_{Co}=0,333$).

На рисунке 5.5 показана характерная реакция грани (110) кристалла KCSH при контакте с неравновесным ему раствором ($y_{Co} = 0,08$) при $\Delta T = 1$ °C (рисунок 5.5 а-г).

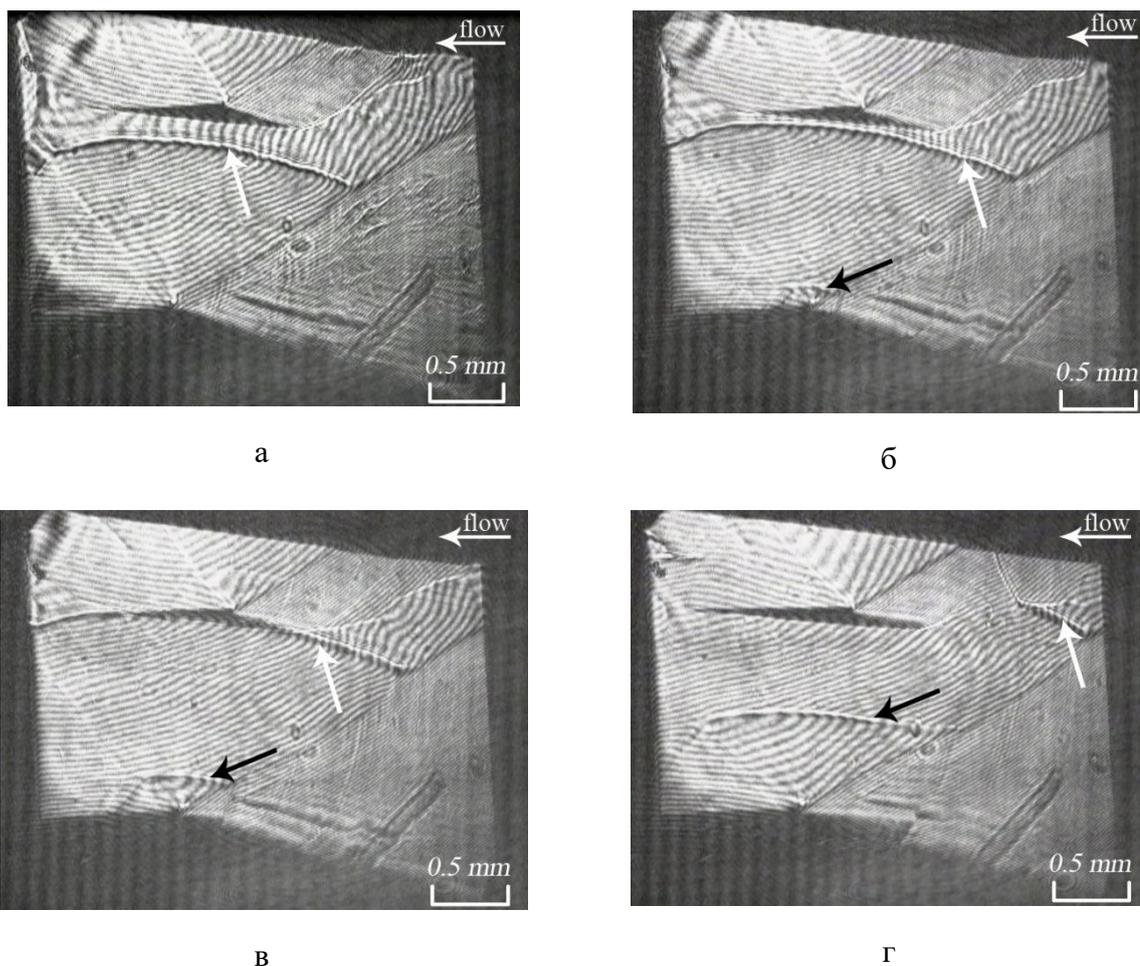


Рисунок 5.5 - Интерференционные полосы равного наклона от поверхности (110) кристаллов КСНСН через 18 с (а), 101 с (б), 154 с (в) и 319 с (г) после контакта с раствором при $\Delta T = 1^\circ\text{C}$; массовая доля КСНСН в растворе $y_{Co}=0,08$; белая стрелка – граница растворяющегося слоя, черная стрелка – граница нарастающего слоя

Вначале происходил довольно медленный послойный процесс растворения кристалла, который продвигался от вершины холмика к его подножью с четко видимой границей. Через какое-то время, также от вершины холмика вниз, начинался послойный рост новой кристаллической фазы. В целом это выглядело как множественное образование островков на вершинах исходно существовавших холмов, как показано стрелками на рисунке 5.6. Стоит отметить, что такие изменения поверхности кристалла не занимали много времени, длились они около 10 минут и были наиболее интенсивны в первые две минуты после контакта.

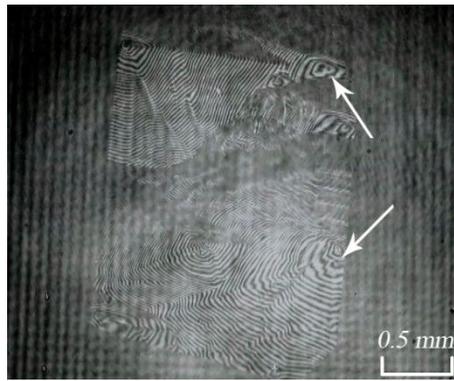


Рисунок 5.6 - Интерференционная картина от поверхности кристалла (110) KCSH через 43 секунды после контакта с раствором при $\Delta T = 0,5^\circ\text{C}$; массовая доля KCSH в растворе равна $y_{Co}=0,16$; стрелки указывают вершины холмов

С увеличением переохлаждения не наблюдалось первичных признаков растворения, а сразу начинался рост кристалла по дислокационно-спиральному механизму. Результаты проведенных экспериментов сведены в таблицу 5.1.

Таблица 5.1- Результаты наблюдения за поверхностью кристаллов KCSH при контакте с растворами разного состава

Доля KCSH в солевой массе раствора	Грань кристалла	Переохлаждение $\Delta T, ^\circ\text{C}$	Наблюдаемый процесс
0,08	(110)	4	рост
		3	рост
		2	медленный рост
		1,5	растворение-рост
		1,0	быстрое растворение-рост
	(001)	3	рост
		2	поверхность стабильна
1,5		быстрое растворение-рост	
0,16	(110)	2	рост
		1,5	медленное растворение-рост
		1,0	быстрое растворение-рост
	(001)	3	рост
		2	рост
		1,5	растворение-рост

Видно, что увеличение содержания кобальта в растворе при увеличении переохлаждения приводит к большей стабильности грани (001), не оказывая существенного влияния на грань (110).

В таблице 5.2 представлены результаты оценки величины критического переохлаждения, при котором подавляется обменная реакция.

Таблица 5.2 - Оценка критического переохлаждения при контакте кристаллов KCNSH с растворами разного состава

Грань	Мольная доля KCSH в солевой массе раствора, y_{Co}	Критическое переохлаждение ΔT , °C
(110)	0,08	1,8 – 1,9
	0,16	1,6 – 1,7
(001)	0,08	2
	0,16	1,7 – 1,8

С увеличением отклонения состава исследуемого раствора от исходного ($y_{Co}=0,333$), критическое переохлаждение, при котором подавляется реакция изоморфного замещения, возрастает, хотя, в целом, вариации этой величины не очень большие. При этом растворение кристалла, как и последующий рост, происходит по дислокационно-спиральному механизму, о чем говорит распространение обоих процессов от вершины холмика. Также примечательно то, что критическое переохлаждение зависит от ориентации грани - для грани (001) оно больше, то есть обменную реакцию подавить сложнее.

5.4.3 Интерферометрическое исследование влияния нестационарности потока на морфологию грани (110) кристалла KCNSH

На втором этапе интерферометрических исследований изучалось влияние скорости движения раствора на стабильность растущих граней кристаллов KCNSH. Цель данного эксперимента заключалась в том, чтобы проверить, действительно ли изменение скорости потока может создать столь

значительный сдвиг состава раствора на границе с кристаллом, который будет вызывать заметное течение реакции изоморфного замещения.

Для реализации непрерывного движения раствора вдоль исследуемой грани кристалла, была изменена схема эксперимента (рисунок 5.7). В этом случае экспериментальная установка состояла из помещенного в термостат кристаллизатора емкостью 3 л с помпой для раствора и проточной ростовой ячейки. Термостат подключали к ПИД-регулятору, который позволял управлять температурой раствора. Помпа в кристаллизаторе подключалась к устройству, позволяющему управлять скоростью прокачки раствора через ячейку.

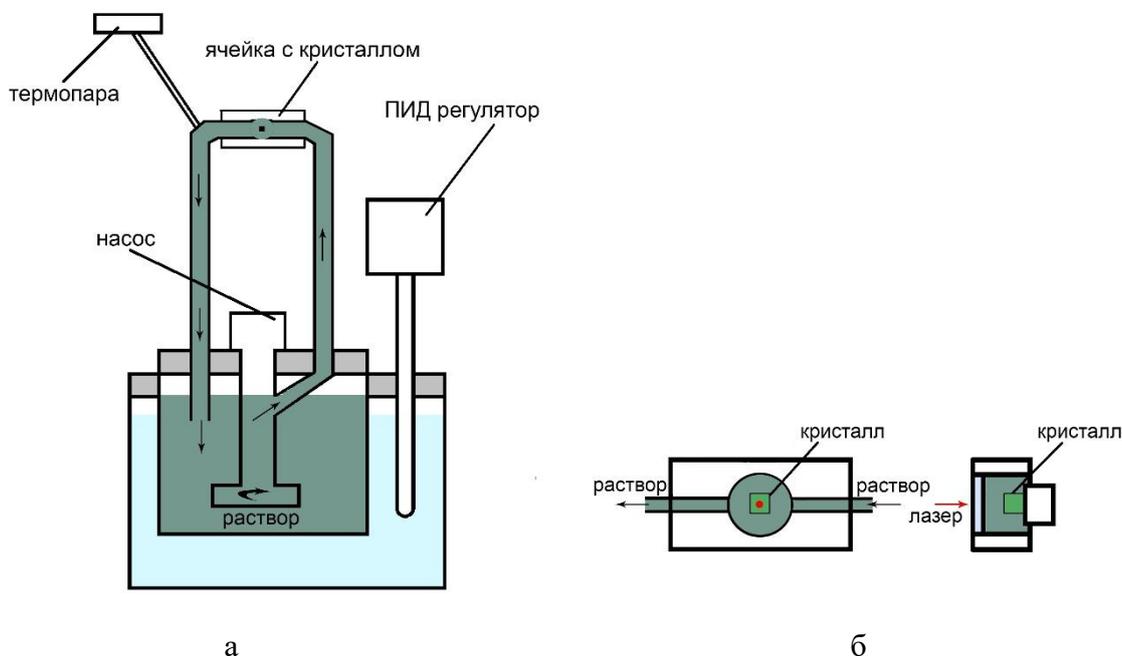


Рисунок 5.7 - Схемы установки (а) и проточной ростовой ячейки (б) для исследования поверхности растущего кристалла при изменении скорости потока

Эксперименты проводили с растворами KCNSH с соотношением $[KCSH]:[KNSH]=1:2$, насыщенными при $T=40,0$ °C. В п. 2.9 было показано, что переход в кинетический режим происходит при скорости потока $V \approx 37$ см/с (рисунок 2.6). Для проведения экспериментов с изменением скорости потока мы выбрали значения $V = 10$ см/с и $V = 55$ см/с, максимально

удаленные от этой точки. Также были измерены кинетические зависимости для роста кристалла при этих скоростях движения раствора (рисунок 5.8).

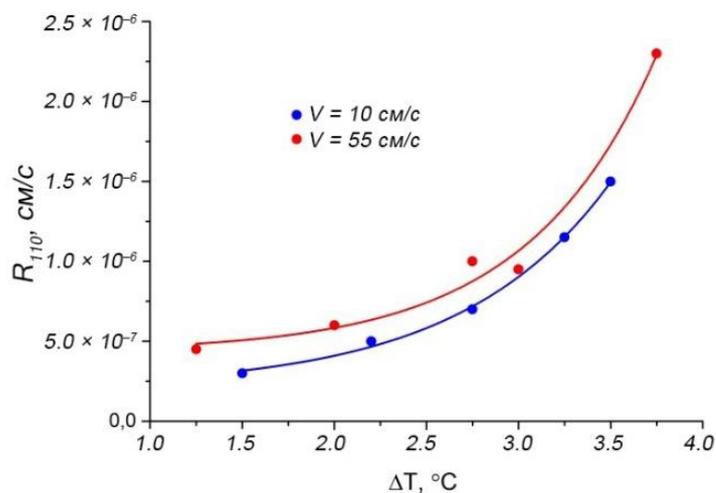


Рисунок 5.8 - Зависимости нормальной скорости роста R_{110} кристалла KCNSH от переохладения при разных скоростях движения раствора V

Скорость потока меняли поочередно с одновременным изменением переохладения раствора. После каждого изменения скорости потока и переохладения кристалл выдерживали 15 минут, картину его поверхности регистрировали непрерывно в течение этого времени. Как и в предыдущей серии экспериментов, сначала проводилась регенерация грани кристалла при малой скорости потока (1-2 см/с).

Поскольку в предыдущей части исследования было установлено, что в отсутствие принудительной конвекции раствора реакция изоморфного замещения протекает интенсивно до значений переохладения $\Delta T \leq 1,5$ °C, а слабые ее проявления наблюдаются вплоть до $\Delta T = 2,0$ °C, то на первом этапе был выбран интервал переохладений $\Delta T = 1,3 \div 2,0$ °C. При изменении скорости потока при $\Delta T \leq 2,0$ °C регулярная структура интерференционных линий нарушалась, что свидетельствует о возникновении многочисленных локальных областей изоморфного замещения (рисунок 5.9 а-в). При $\Delta T > 2,0$ °C структура интерференционных линий почти полностью восстанавливалась.

Отметим, что послойного растворения вершин холмиков и нарастания на них слоев новой фазы в данном случае не наблюдалось.

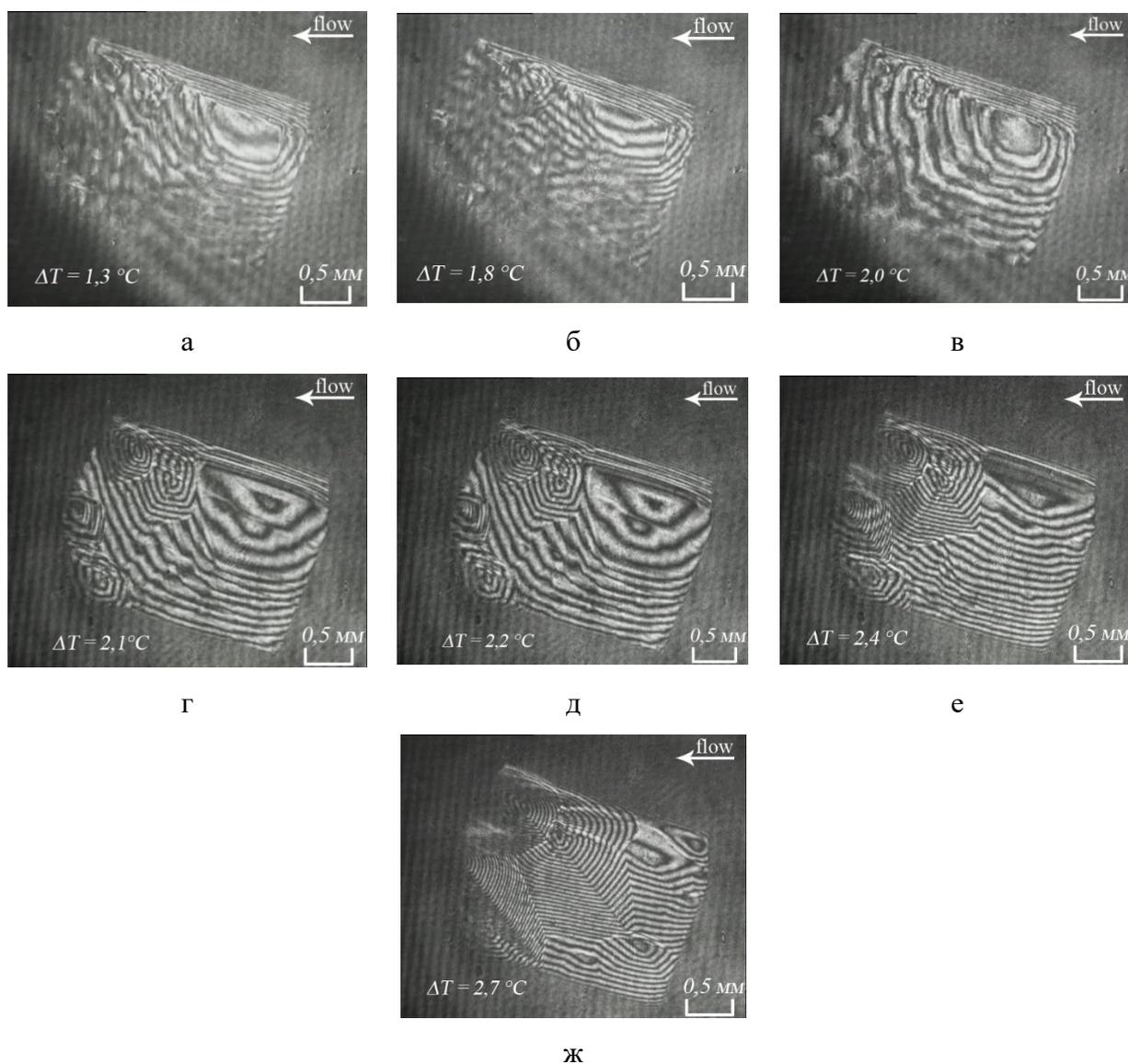
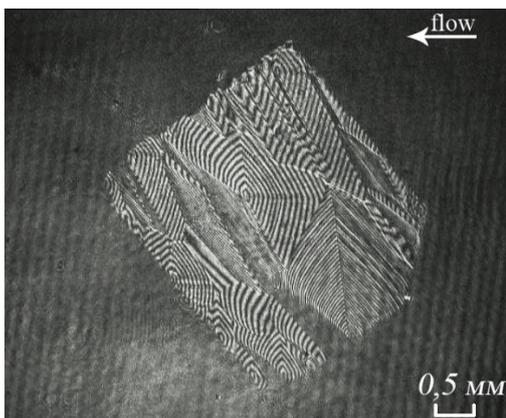


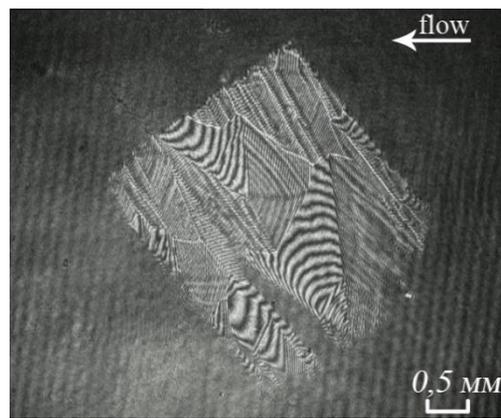
Рисунок 5.9 - Интерференционные картины от поверхности кристаллов KCNSH при изменении скорости потока; скорость потока $V = 55\text{ см/с}$ (а, в, д, ж) и 10 см/с (б, г, е)

В следующем эксперименте, проведенном при $\Delta T > 2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ продемонстрировано, что вариации скорости потока не нарушают регулярность поверхности, а изменение переохлаждения приводит лишь к изменению наклона холмов (рисунок 5.10).



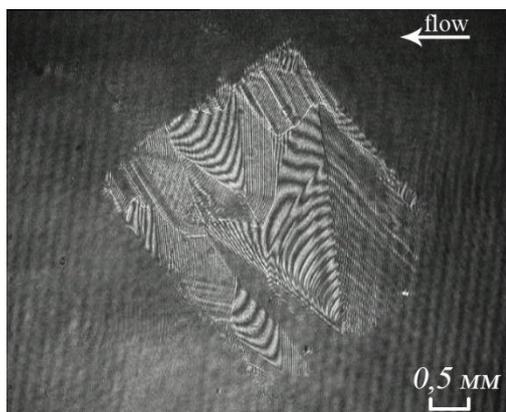
$V=10 \text{ см/с}, \Delta T=2,9^\circ\text{C}$

а



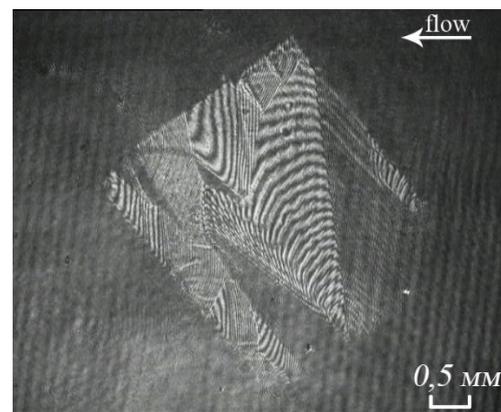
$V=55 \text{ см/с}, \Delta T=2,2^\circ\text{C}$

б



$V=10 \text{ см/с}, \Delta T=3,3^\circ\text{C}$

в



$V=55 \text{ см/с}, \Delta T=2,7^\circ\text{C}$

г

Рисунок 5.10 - Интерференционные картины от поверхности кристаллов KCNSH при скорости потока $V=10 \text{ см/с}$ (а, в) и 55 см/с (б, г) и переохлаждении $\Delta T = 2,9^\circ\text{C}$ (а), $2,2^\circ\text{C}$ (б), $3,3^\circ\text{C}$ (в) и $2,7^\circ\text{C}$ (г)

В [79] показано, что величина критического переохлаждения, подавляющего реакцию изоморфного замещения, зависит от разницы составов кристалла и раствора. Таким образом, можно предположить, что при меньших вариациях скорости потока устойчивый рост кристаллов KCNSH будет происходить и при меньших переохлаждениях. Однако интервал переохлаждений $\Delta T > 2,0^\circ\text{C}$ следует считать вполне надежным для подавления мозаичной микронеоднородности.

5.4.4 Анализ результатов интерферометрических наблюдений обменных процессов

Проведем оценку изменения состава раствора на грани растущего кристалла KCNSH при изменении скорости потока. Для анализа воспользуемся решением задачи конвективной диффузии в модели БПС [124].

Согласно [124] концентрация солевого компонента на грани кристалла будет равна

$$C_0 = (C_\infty - c_s)e^{R\delta/D} + c_s \quad (5.1)$$

Здесь C_0 , C_∞ и c_s - концентрации компонента на грани кристалла, в объеме раствора и в твердой фазе, R - нормальная скорость роста грани, D - коэффициент диффузии компонента в растворе, δ - толщина пограничного диффузионного слоя. Данные по фазовым равновесиям приведены в параграфе 3.1: для раствора KCNSH, насыщенного при $T = 40$ °С, с массовой долей KCSH в солевой массе равной $y_{C_0} = 0,333$, равновесным является кристалл с массовой долей KCSH равной $x_{C_0} = 0,116$ (формула (3.8)). При этом концентрации солей KCSH и KNSH в растворе равны $C_{\infty_{KCSH}} = 5$ и $C_{\infty_{KNSH}} = 10$ г/100 г H₂O. Приведем концентрации солей в растворе и в кристалле к общим единицам измерения, выраженным в числе молекул на 1 см³. Молекулярные веса KCSH и KNSH равны $M_{KCSH} \approx M_{KNSH} = 437$, плотность кристалла KCNSH $\rho = 2,24$ г/см³ (таблица 3.5, кристалл № IV). Тогда

$$\begin{aligned} C_{\infty_{KCSH}} &= 7,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, C_{\infty_{KNSH}} = 1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \\ c_{s_{KCSH}} &= 3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}, c_{s_{KNSH}} = 2,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Для вычислений также необходимы коэффициенты диффузии KCSH и KNSH, которые неизвестны, также неизвестна вязкость раствора, необходимая для расчета δ . Однако при $V=55$ см/с рост кристалла происходит в кинетическом режиме (рисунок 2.6). Это возможно, когда $R \ll \frac{D}{\delta}$. Примем для анализа $\frac{R\delta}{D} = 0,01$.

Дифференцируя обе части уравнения (5.1) и учитывая малость $\frac{R\delta}{D}$, получим формулу для оценки изменения концентрации компонента на грани кристалла при изменении скорости потока:

$$\Delta c_0 \approx (C_\infty - c_s) e^{R\delta/D} \frac{1}{D} \Delta R \delta \approx (C_\infty - c_s) \frac{R_1 \delta_1}{D} \left(\frac{R_2 \delta_2}{R_1 \delta_1} - 1 \right) \quad (5.3)$$

где индексы 1 и 2 относятся к скоростям потока 55 и 10 см/с, соответственно. В кинетическом режиме концентрация раствора на грани кристалла практически совпадает с его концентрацией в объеме, поэтому положим $C_{01} = C_\infty$. Тогда

$$C_{02} \approx (C_\infty - c_s) \frac{R_1 \delta_1}{D} \left(\frac{R_2 \delta_2}{R_1 \delta_1} - 1 \right) + C_\infty \quad (5.4)$$

Скорости роста кристалла при разных скоростях потока равны $R_1 = 4,9 \cdot 10^{-7}$ см/с и $R_2 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ см/с (п. 2.9, рисунок 2.6), толщина диффузионного слоя $\delta \sim 1/\sqrt{V}$ [125], поэтому $\frac{\delta_2}{\delta_1} = \sqrt{5,5} \approx 2,35$. Подставляя эти значения и значения, вычисленные по формуле (5.2), в формулу (5.4), получим: $C_{02_{KCSH}} = 6,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³, $C_{02_{KNSH}} = 1,1 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Тогда массовая доля кобальта на грани кристалла при скорости движения раствора $V = 10$ см/с равна $\frac{C_{02_{KCSH}}}{C_{02_{KCSH}} + C_{02_{KNSH}}} = 0,378$. То есть сдвиг состава солевой массы раствора на фронте кристаллизации при уменьшении скорости потока с 55 см/с до 10 см/с составляет $\Delta u_{Co} \approx (0,378 - 0,333) \cdot 100 \approx 4,5$ масс. %, что в несколько раз меньше, чем в экспериментах с неподвижным раствором, когда тестируемые растворы отличались от исходного по составу солевой массы на 16 и 24 масс. %.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что в зависимости от величины отклонения состава раствора от исходного (соответствующего составу кристалла) меняется механизм реакции изоморфного замещения.

В многокомпонентных системах условия равновесия определяются не только температурой, но также составами кристалла и раствора, причем в [62] было показано, что при отклонении состава жидкой фазы от условий равновесия с кристаллом всегда имеет место композиционное недосыщение, то есть происходит растворение кристалла. При большой разнице составов нового и «родного» для кристалла растворов растворение, по всей видимости, происходит с образованием трехмерных зародышей (ямок травления), а осаждение новой фазы – по механизму двумерного зарождения. В результате образуются характерные конфигурации «ямка травления – островок новой фазы», наблюдавшиеся при изучении морфологии поверхности смешанных кристаллов KCNSH с помощью оптического микроскопа (рисунок 5.2).

При уменьшении разницы составов «родного» и «чужого» растворов недосыщение уменьшается. Растворение кристалла происходит послойно, путем образования двумерных зародышей растворения на вершине холмика, где упругие поля дислокаций еще сильнее сдвигают процесс в сторону растворения. Также послойно происходит нарастание новой фазы отличной по составу от исходного кристалла. В результате каждый островок имеет центр в вершине холмика (рисунок 5.6), количество островков уменьшается до количества холмиков на грани, а их размеры растут и соответствуют размерам холмиков. Это соответствует, в частности, наблюдениям [100], где показано, что при взаимодействии раствора с весовым соотношением $\text{KAP}:\text{RbAP} = 17:83$ с кристаллом RbAP на поверхности образуются лишь несколько крупных островков размерами ~ 1 мм (рисунок 5.11).

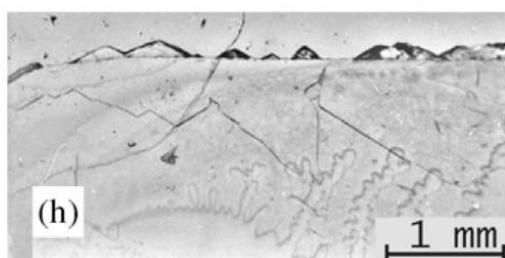


Рисунок 5.11 – Кристалл RbAP при взаимодействии со смешанным раствором $\text{KAP}:\text{RbAP} = 17:83$ (масс. %) [100]

При дальнейшем уменьшении сдвига состава раствора недосыщение становится недостаточным для удаления атомов из слоя даже в области упругих полей дислокаций, и растворение происходит за счет отрыва от кристалла атомов с меньшей величиной химического потенциала, то есть путем образования одномерных зародышей (удаление атомов из ступени) или их отрыва из изломов. По этой причине флуктуации рельефа на рисунке 5.9 наблюдаются статистически по всей поверхности холмика, но не на его вершине, а размеры таких образований значительно меньше, чем в предыдущем случае. Если судить по величине изгиба интерференционных линий на рисунке 5.9 а, то их размеры составляют 100 – 200 мкм, что согласуется с размерами элементов мозаики, наблюдавшейся в этих же кристаллах KCNSH с помощью энергодисперсионного анализа (рисунок 5.1).

То, что наблюдаемые явления трансформации поверхности кристалла удается подавить, увеличивая переохлаждение раствора, доказывает, что речь идет именно о проявлениях реакции изоморфного замещения. Как показано в [62], по мере приближения состава раствора к равновесию с кристаллом, требуемое для подавления реакции изоморфного замещения критическое переохлаждение должно уменьшаться, однако в обоих наших экспериментах оно было оценено на уровне $\Delta T \approx 2,0$ °С. Полученный результат является весьма значимым для целей подавления мозаичной неоднородности в смешанных кристаллах.

5.5 Влияние переохлаждения раствора на формирование мозаичной микронеоднородности в кристаллах KCNSH

Эксперименты проводили на кристаллах KCNSH, выращенных из раствора с соотношением компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$. Было проанализировано 15 кристаллов, выращенных методом температурного перепада с подпиткой при различном переохлаждении раствора. Схема

расположения исследуемых областей в каждом кристалле представлена на рисунке 5.12.

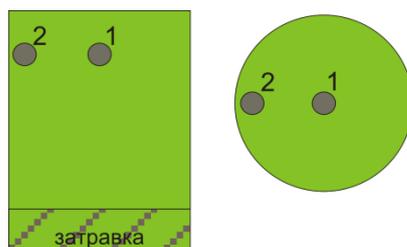


Рисунок 5.12 - Расположение областей для исследования мозаичной микронеоднородности в кристалле KCNSH: 1 – центр, 2 – край

На рисунке 5.13 для примера приведены обработанные карты распределения Ni в нескольких образцах.

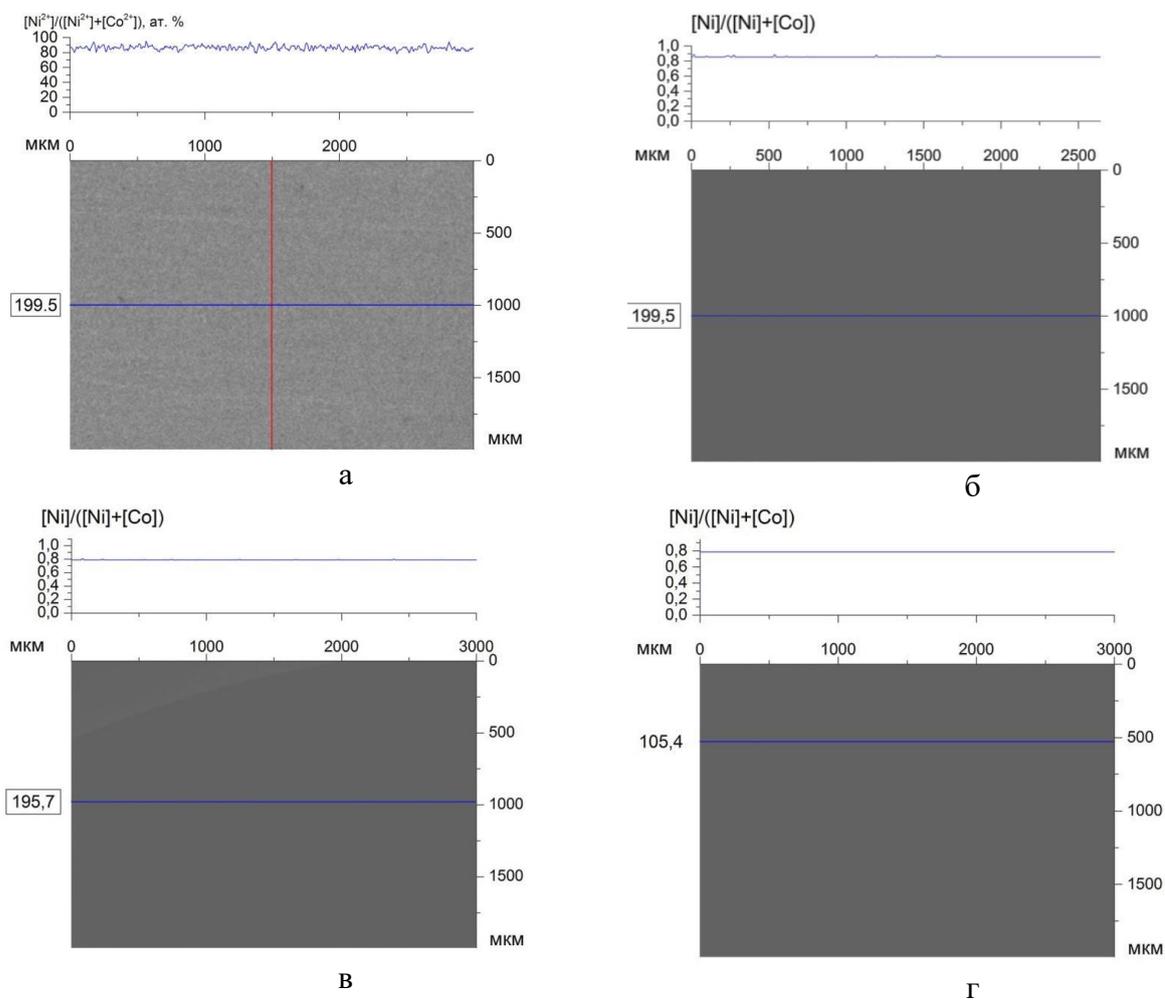


Рисунок 5.13 - Карты распределения Ni в образцах KCNSH, выращенных при переохлаждении раствора: а - $\Delta T = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$, б - $\Delta T = 1,3 \text{ } ^\circ\text{C}$, в - $\Delta T = 1,5 \text{ } ^\circ\text{C}$, г - $\Delta T = 2,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

Если мозаичная неоднородность является результатом локальных актов изоморфного замещения, то ее можно подавить путем переохлаждения раствора до определенной критической величины [79, 100]. На рисунке 5.14 представлена полученная нами зависимость мозаичной неоднородности кристаллов KCNSH от переохлаждения раствора.

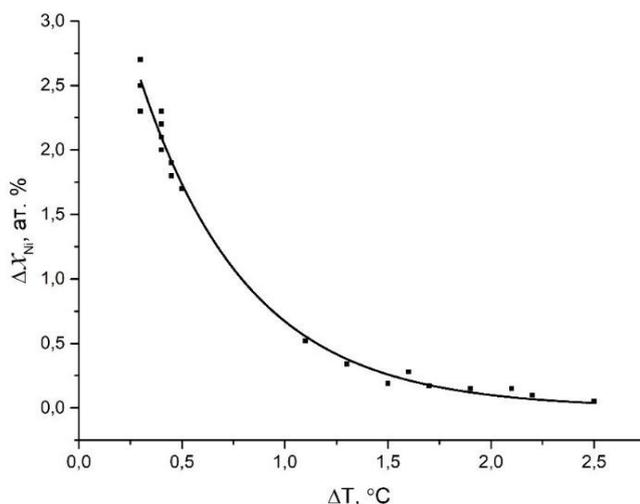


Рисунок 5.14 - Зависимость мозаичной микронеоднородности кристаллов KCNSH от переохлаждения раствора

При малом переохлаждении мозаичная микронеоднородность может достигать весьма значительной величины ≥ 2 ат. %, однако при переохлаждениях $\Delta T \geq 2$ °C она практически исчезает, а наблюдаемые при этом незначительные вариации состава связаны как с экспериментальной погрешностью, так и с локальной неоднородностью кристаллов, обусловленной морфологией поверхности: наличием вицинально-секториальных и межвицинальных границ, макроступеней и т.д. Такой результат хорошо согласуется с результатами исследования устойчивости поверхности кристаллов KCNSH методом лазерной интерферометрии и показывает практическую возможность подавления мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах.

Выводы к главе 5

1) Методом энергодисперсионного анализа подтверждено существование мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах KCNSH. Показано, что ее причиной может быть нестабильность состава раствора на фронте кристаллизации, которая приводит к локальным проявлениям реакции изоморфного замещения.

2) Методом лазерной интерферометрии исследована устойчивость поверхности кристалла KCNSH, выращенного из раствора с соотношением $[KCSH]:[KNSH]=1:2$, к локальным обменным процессам в статическом режиме при контакте с «чужим» раствором и в динамическом режиме при изменении скорости движения раствора. Показано, что с увеличением отклонения состава исследуемого раствора от «родного» критическое переохлаждение, при котором подавляется реакция изоморфного замещения, возрастает, однако при переохлаждениях выше $\Delta T > 2,0$ °C во всех случаях наблюдается рост кристалла. Кроме того, критическое переохлаждение зависит от ориентации поверхности кристалла: для грани (001) оно больше, чем для грани (110), то есть обменную реакцию на ней подавить сложнее. Также обнаружено, что при изменении скорости потока от 10 см/с до 55 см/с при переохлаждениях более 2 °C поверхность смешанного кристалла KCNSH устойчива, при меньших значениях переохлаждения изменение скорости потока приводит к локальным проявлениям реакции изоморфного замещения.

3) Показано, что при небольшом отклонении составов кристалла и раствора от состояния равновесия реакция изоморфного замещения может протекать по послойному механизму.

4) Продемонстрирована четкая зависимость мозаичной микронеоднородности от величины переохлаждения. Показано, что при росте кристаллов KCNSH из растворов с соотношением компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$ мозаичную неоднородность удается подавить при переохлаждении $\Delta T \geq 2$ °C.

ГЛАВА 6 ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ НА ОДНОРОДНОСТЬ СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ KCNSH

6.1 Характеризация радиальной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH

Для первичного исследования радиальной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH, полученных методом температурного перепада с подпиткой из растворов с соотношением изоморфных компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$, были выбраны образцы с различной ориентацией верхней грани и разными скоростями роста (таблица 6.1).

Таблица 6.1 - Характеристики образцов кристаллов KCNSH

№ кристалла	грань	ΔT , °C	Скорость роста, мм/сут	Скорость вращения мешалки, об/мин
1	(110)	0,5	0,24	54
2	(001)	0,3	0,56	44
3	(110)	0,7	0,58	40
4	(001)	0,5	0,77	40

Измерения состава образцов проводили методом атомно-эмиссионного анализа на спектрометре *Varian 720 ES*. Схема расположения образцов в кристалле приведена на рисунке 6.1. Результаты измерений представлены на рисунке 6.2.

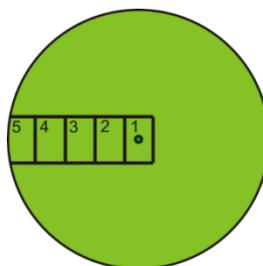


Рисунок 6.1 - Схема приготовления образцов для исследования радиальной неоднородности кристаллов KCNSH

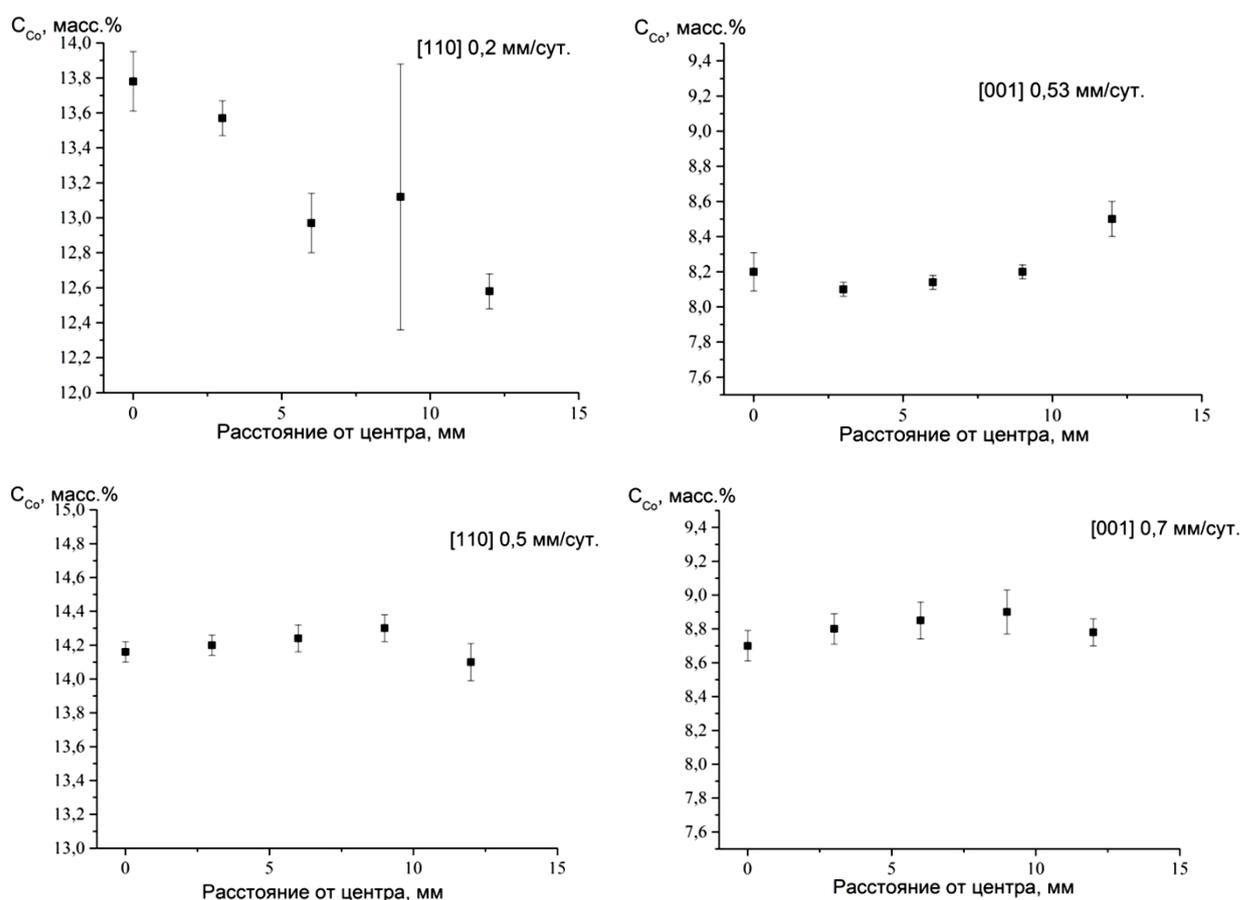


Рисунок 6.2 - Распределение C_{Co} в радиальном направлении профилированных кристаллов KCNSH, выращенных из растворов с соотношением $[KNSH]:[KCSH] = 1:2$. Ориентация грани и скорость роста указаны на графиках

Полученные результаты позволяют сделать следующие промежуточные выводы:

- в разных образцах неоднородность концентрации C_{Co} в радиальном направлении варьируется от 0,2 до 1,2 масс. %;
- характер распределения C_{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 на данном этапе исследования дать однозначное объяснение. Прояснение ситуации возможно с применением методов математического моделирования.

6.2 Моделирование гидродинамики и массопереноса в зависимости от скорости потока и способа подачи раствора в формообразователь с растущим кристаллом¹

Для изучения зависимости структурного совершенства кристалла от изменения скорости и способа подачи раствора в реализуемом методе температурного перепада было проведено численное моделирование влияния характера гидродинамики в проточном кристаллизаторе на распределение изоморфных компонентов вдоль растущей грани кристалла.

В расчетах использовали схему ростового кристаллизатора, реализованную в установке температурного перепада (рисунок 4.17) при росте кристалла «сверху вниз», когда раствор втекает вертикально вверх из трубки в нижнюю часть формообразователя с кристаллом с заданной скоростью и обтекает поверхность растущего кристалла (рисунок 6.3).

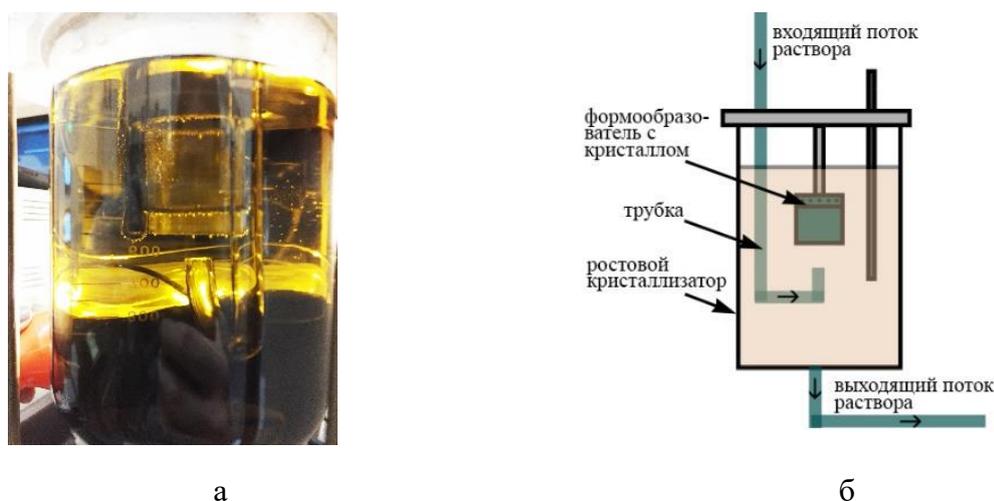


Рисунок 6.3 – Фотография (а) и схема (б) ростового кристаллизатора, модель которого использовалась при математическом моделировании процесса роста смешанных кристаллов KCNSH

Рассматривались варианты подачи раствора в центр кристалла и по касательной к стенке формообразователя под наклоном к вертикальной оси. Данные, использованные в расчетах, приведены в таблице 6.2.

¹ Расчеты выполнены А.И.Простомолотовым и Н.А.Верезуб (ИПМех РАН)

Таблица 6.2 - Параметры, используемые в расчетах гидродинамического моделирования (*i* соответствует изоморфному компоненту: 1 – KCSH, 2 – KNSH)

Кинематическая вязкость раствора ν [см ² /с] [130]	$\nu = 5,06 \cdot 10^{-3}$
Коэффициенты диффузии солей D_i [см ² /с]	$D_1 = 1,217 \cdot 10^{-5}$ $D_2 = 1,075 \cdot 10^{-5}$
Плотность раствора ρ_o [г/см ³]	$\rho_o = 1,115$
Равновесные концентрации солей C_{ei} (при $T = 313$ К) [г/1000 г H ₂ O]	$C_{e1} = 49,25$ $C_{e2} = 98,50$
T – температура [К]	313
σ_o – пересыщение при переохлаждении $\Delta T = 4$ К	0,09
w – объем молекулы [см ³]	$3,24 \cdot 10^{-22}$
β – кинетический коэффициент ступени на грани (001) [см/с]	$5 \cdot 10^{-2}$
α – удельная энергия ступени [эрг/см ²]	19,5
h – высота ступени на грани (110) [см]	$5,3 \cdot 10^{-8}$

Данные для растворов KNSH определены в ходе исследований, описанных в параграфах 3.1 и 3.5. Однако для кристаллов KNSH неизвестна удельная энергия ступени α , поэтому было использовано значение для грани (100) кристалла KDP [131]. Также в литературе отсутствуют данные о коэффициентах диффузии солей KCSH и KNSH в водных растворах, поэтому в расчетах мы использовали значения для $CoCl_2$ [132] и $NiCl_2$ [133] соответственно. Различие в распределении концентраций никелевой и кобальтовой солей вдоль грани кристалла в значительной степени зависит от соотношения их коэффициентов диффузии. Можно полагать, что разница коэффициентов диффузии $CoCl_2$ и $NiCl_2$ близка к разнице коэффициентов диффузии KCSH и KNSH. Таким образом, данные расчеты носят оценочный характер.

Для определения компонент V_i и давления P в растворе решаются уравнения Навье-Стокса и неразрывности, записываемые в покомпонентном виде следующим образом [134]:

$$\rho_o \left(\frac{\partial V_i}{\partial t} + V_j \frac{\partial V_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad \frac{\partial V_i}{\partial x_i} = 0 \quad (6.1)$$

где σ_{ij} – напряжения в жидкости, определяемые по формуле:

$$\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) \quad (6.2)$$

где t – время, ρ_o – плотность, μ – динамическая и $\nu = \mu/\rho_o$ – кинематическая вязкость раствора.

Для рассчитанного поля скорости $\mathbf{V} = (V_x, V_y)$ решаются уравнения конвективного переноса в растворе для каждой из солей:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathbf{V} \nabla C_i = D_i \Delta C_i \quad (6.3)$$

где C_i – концентрации солей в растворе, i соответствует номеру изоморфного компонента: 1 – KCSH, 2 – KNSH.

Для расчета нормальной скорости роста кристалла использовали формулу для простого дислокационного источника [81]:

$$R = \frac{\beta C_e h k T \sigma_o^2}{19 \alpha} \quad (6.4)$$

Общее пересыщение $\sigma_o = \frac{(C_1+C_2)-(C_{e1}+C_{e2})}{C_{e1}+C_{e2}} \approx \ln \left(\frac{C_1+C_2}{C_{e1}+C_{e2}} \right)$ [81], где C_i – текущие и C_{ei} – равновесные концентрации солей. По параметрам таблицы 6.2 скорость кристаллизации оценивается величиной: $R = 4,8 \cdot 10^{-7}$ см/с (или 0,42 мм/сут). При начальном пересыщении $\sigma_o = 0,09$ начальные концентрации компонентов равны $C_{o1} = 53,68$ г/1000 г H_2O , $C_{o2} = 107,36$ г/1000 г H_2O .

Для расчета по уравнениям (6.1) и (6.3) искомым распределений скорости и концентраций солей задаются следующие граничные условия:

- на участке втекания раствора задается скорость струи и концентрации солей: $V_y = V_{jet}$, $C_i = C_{oi}$, где $C_{oi} = \exp(\sigma_o) \times C_{ei}$,
- на границе вытекания градиент скорости и солевые потоки равны нулю,
- на боковой стенке кристаллизатора скорость и солевые потоки задаются равными нулю,

– на поверхности кристаллизации задается соотношение баланса масс для каждой соли с учетом величины скорости кристаллизации, рассчитываемой по формуле (6.4):

$$\rho_{oi} D_i \frac{\partial C_i}{\partial n} = R(c_i \rho_s - C_{ei} \rho_o) \quad (6.5)$$

Здесь плотность смешанного кристалла $\rho_s = 2,24 \text{ г/см}^3$ (параграф 3.4, таблица 3.5, кристалл № IV). Величины c_i задаются с учетом рассчитанного по экспериментальным данным обобщенного коэффициента распределения K для изоморфных солей KCSH и KNSH, который связывает их концентрации в кристалле и растворе (формула (3.8)):

$$K = \frac{c_2 C_1}{c_1 C_2} = 3.8$$

где $c_1 + c_2 = 1$. В результате получаем требуемые формулы для расчета c_i :

$$c_1 = \frac{C_1}{C_1 + K C_2}, \quad c_2 = \frac{K C_2}{C_1 + K C_2} \quad (6.6)$$

где C_i – концентрации солей в растворе на границе фаз, которые определяются в процессе итерационного счета. Таким образом, формула (6.5) сопрягает гидродинамическую и термодинамическую модели.

Программные реализации моделей разработаны на основе пакета программ *AnsysFluent* [135], дополненного пользовательскими *UDF*-подпрограммами на языке Си.

На рисунке 6.4 показана схема процесса при прямой подаче раствора: раствор (3) втекает вертикально вверх из трубки (1) в формообразователь (2) с заданной скоростью V_{jet} и обтекает поверхность растущего кристалла (4). Размеры формообразователя задавали аналогичным в экспериментальной установке и были следующими: высота – $H = 4 \text{ см}$, диаметр – $D = 3 \text{ см}$. Диаметр трубки (1) с втекающим раствором – $d = 3 \text{ мм}$. Рост кристалла осуществляется сверху вниз по всему диаметру формообразователя, а «отработавший» раствор вытекает через его открытую часть (5).

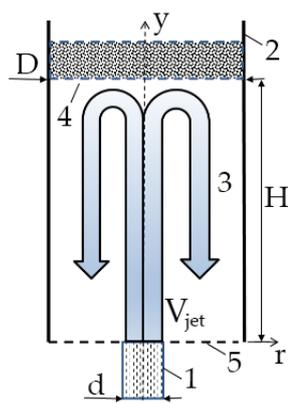


Рисунок 6.4 - Расчетная модель при прямой подаче раствора в формообразователь (2): трубка (1) для втекания раствора (3) с заданной скоростью V_{jet} , поверхность растущего кристалла (4), вытекание раствора из нижней части формообразователя (5)

Расчеты проводились для четырех значений скорости втекания: $V_{jet} = 10$ см/с, $V_{jet} = 55$ см/с, $V_{jet} = 90$ см/с и $V_{jet} = 200$ см/с, что соответствует значениям, создаваемым в реальных экспериментах. На рисунке 6.5 а показана картина циркуляции раствора в формообразователе при скорости втекания $V_{jet} = 90$ см/с. Достигнув поверхности кристалла втекающая струя меняет осевое направление течения на радиальное. При столкновении струи с боковой стенкой кристаллизатора из-за её большой скорости вблизи поверхности кристалла возникает интенсивная вихревая циркуляция. Раствор интенсивно стекает вниз в центральной части формообразователя (вне области втекания), причем в остальной радиально периферийной области возникает слабая замкнутая (запирающая течение) циркуляция.

Профиль радиальной скорости потока показан на рисунке 6.5 б при $y = 0,5$ мм (расстояние от поверхности кристалла). За счет радиального поворота струи ее скорость $V_r(r)$ резко возрастает от нуля на оси до 60 см/с, а затем резко падает до 20 см/с и остается таковой на большей части обтекаемого кристалла.

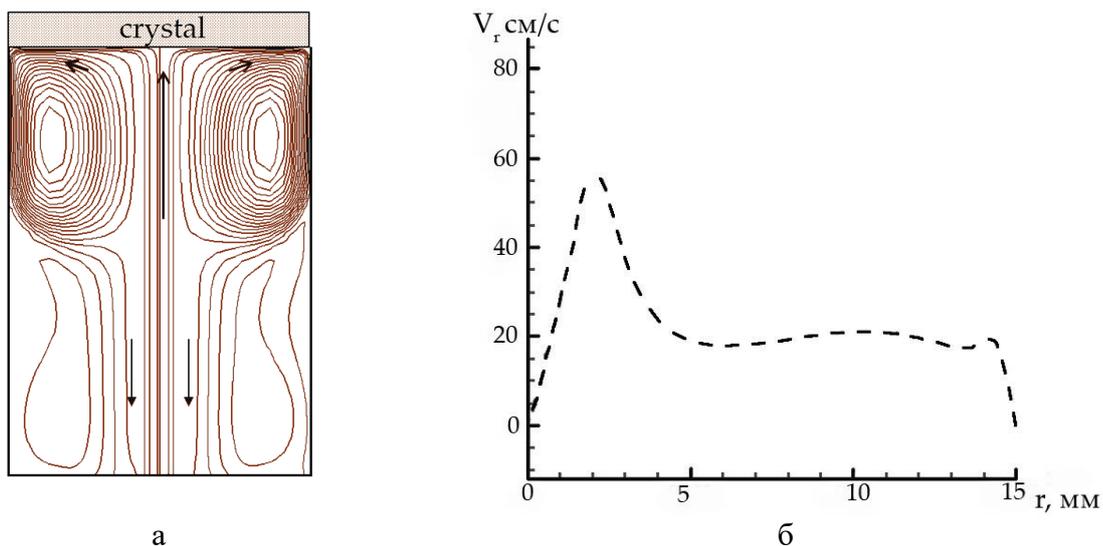


Рисунок 6.5 - Линии потока в растворе (а) и профиль радиальной скорости потока вблизи поверхности кристалла при $y = 0,5$ мм (б) при $V_{jet} = 90$ см/с

Рассмотренные выше особенности гидродинамики влияют на распределение концентрации изоморфных солей KCSH и KNSH в растворе. В целом, макркартины изолиний их концентрации аналогичны, поэтому достаточно их проанализировать для одной соли – KCSH, изолинии которой показаны на рисунке 6.6.

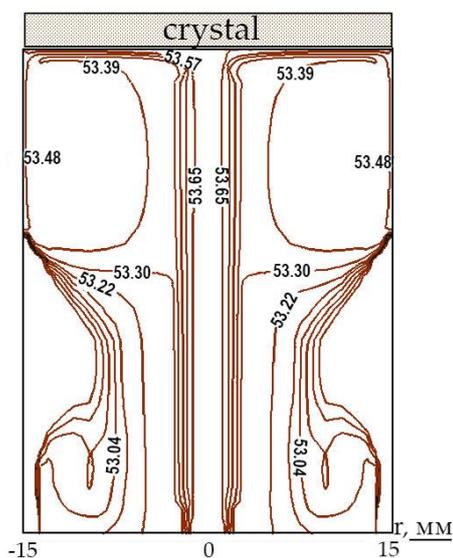


Рисунок 6.6 - Картина изолиний концентрации соли KCSH (г/1000 г H₂O) при скорости струи $V_{jet} = 90$ см/с

Распределение изолиний концентрации KCSH на рисунке 6.6 показывает, что за счет втекающей из трубки струи (рисунок 6.5), в приосевой области существует максимальная концентрация соли, которая достигает поверхности кристалла и растекается по ней за счет радиального поворота струи. В остальной части формообразователя концентрация соли снижается вследствие роста кристалла.

Расчет концентраций солей позволил определить их пересыщение σ_i на фронте кристаллизации по формуле: $\sigma_i = (C_i - C_{ei})/C_{ei}$. В соответствии с распределением концентраций KCSH (рисунок 6.6), пересыщение в центре, на участке натекающей струи $\sim 9,0\%$ и оно монотонно падает при удалении от оси до $\sim 7,7\%$.

Учет разницы коэффициентов распределения S_{Co} и S_{Ni} приводит к существенной разнице в пересыщении раствора по каждому из компонентов в отдельности (рисунок 6.7 а). Поскольку коэффициент распределения S_{Ni} больше 1, а S_{Co} – меньше 1, то по мере движения раствора вдоль растущей грани раствор сильнее обедняется никелем, чем кобальтом. Это приводит к изменению соотношения $Co:Ni$ в растворе вдоль поверхности кристалла (рисунок 6.7 б). При увеличении скорости потока вариации состава уменьшаются.

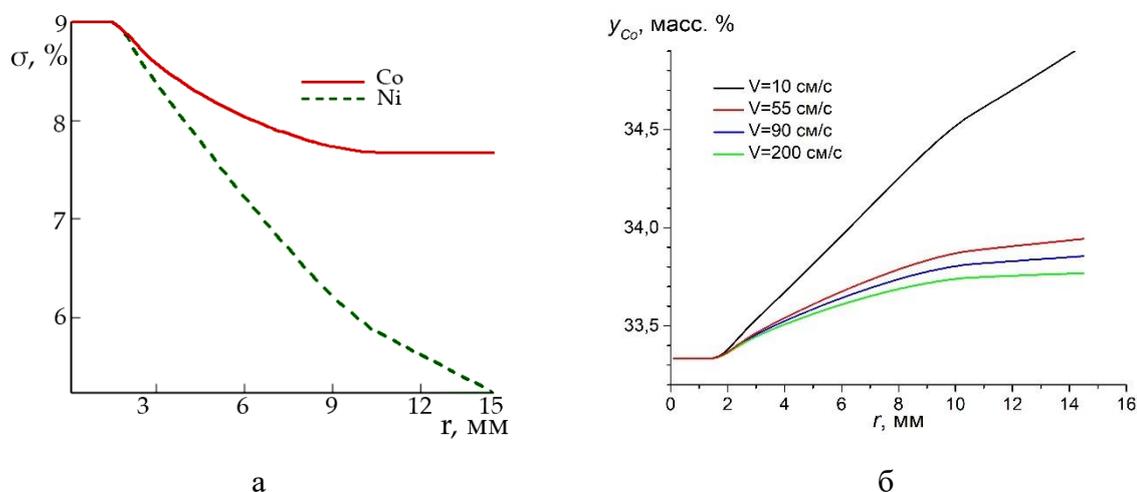


Рисунок 6.7 - Профили пересыщения раствора по компонентам при $V_{jet} = 90$ см/с (а) и содержание Co в солевой массе раствора (б) при разных скоростях втекания струи

При снижении пересыщения раствора скорость роста кристалла уменьшается пропорционально квадрату значения пересыщения (формула (6.4)). Это приводит к тому, что поток раствора теряет меньше вещества при движении вдоль грани, в результате неоднородность распределения компонентов уменьшается (рисунок 6.8).

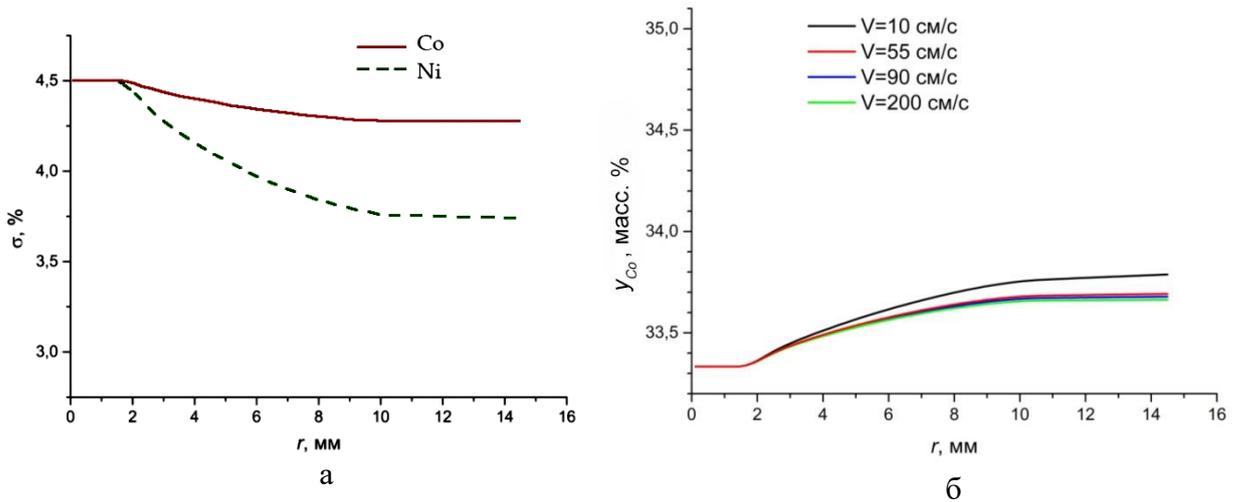


Рисунок 6.8 - Профили пересыщения раствора по компонентам при $\sigma=4,5$ % для $V_{jet} = 90$ см/с (а) и содержание Co в солевой массе раствора (б) при различных скоростях подачи раствора

На рисунке 6.9 рассмотрена вторая схема подачи струи раствора на кристалл. Раствор подается в цилиндрический формообразователь из трубки диаметром 3 мм с краю дна формообразователя под углом 60° к вертикальной оси (наклон – в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка, т.е. отклонение от горизонтали - 30°), при этом струя выходит из трубки по касательной к стенке формообразователя.

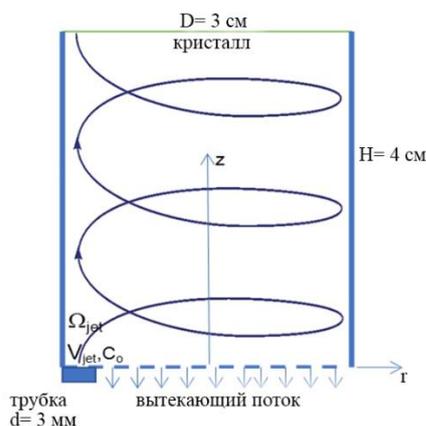


Рисунок 6.9 - Схема при периферийной подаче раствора с закруткой потока

В сравнении с экспериментальной установкой математическая модель (рисунок 6.10) предполагается осесимметричной, т. е. втекание раствора осуществляется через донное кольцо шириной 3 мм с заданными компонентами скорости: $V_r = -V_{jet} \times \cos(60^\circ)$, $V_z = V_{jet} \times \sin(60^\circ)$, $V_\Omega = V_{jet} \times \cos(30^\circ)/\pi$. Модуль скорости V_{jet} задавался двумя значениями: 10 и 55 см/с.

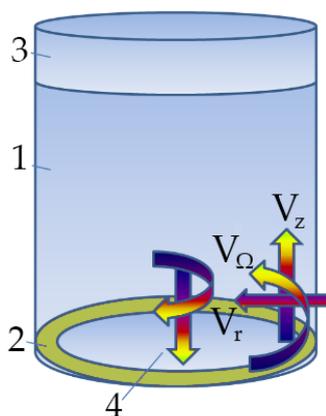


Рисунок 6.10 - Схема математической модели при периферийной подаче раствора: 1 - формообразователь радиусом 15 мм и высотой 40 мм, 2 - кольцо шириной 3 мм, через которое втекает раствор с компонентами скорости V_r , V_z , V_Ω , 3 - кристалл, 4 – нижняя часть формообразователя, откуда вытекает раствор

Втекание раствора в формообразователь с заданной закруткой и под наклоном к осям вызывает довольно сложное меридиональное вихревое течение. На рисунке 6.11 показана структура течения раствора в

меридиональной плоскости для двух скоростей втекания: а – $V_{jet} = 10$ см/с, б – $V_{jet} = 55$ см/с. При меньшем модуле скорости $V_{jet} = 10$ см/с (рисунок 6.11 а) поток от втекающей струи – 1 частично стекает вниз, но в значительной степени устремляется вверх, формируя вихревые меридиональные закрутки – А, В и Е, а затем после обтекания кристалла стекает вниз через вихревую закрутку С и центральный прямоточный поток D. При увеличении модуля скорости до $V_{jet} = 55$ см/с увеличивается интенсивность течения раствора. В результате усиление вихревой закрутки А подавляет образование вблизи поверхности кристалла закрутки – Е. В то же время увеличиваются масштабы вихря – С и расширяется область центрального прямоточного стока – D.

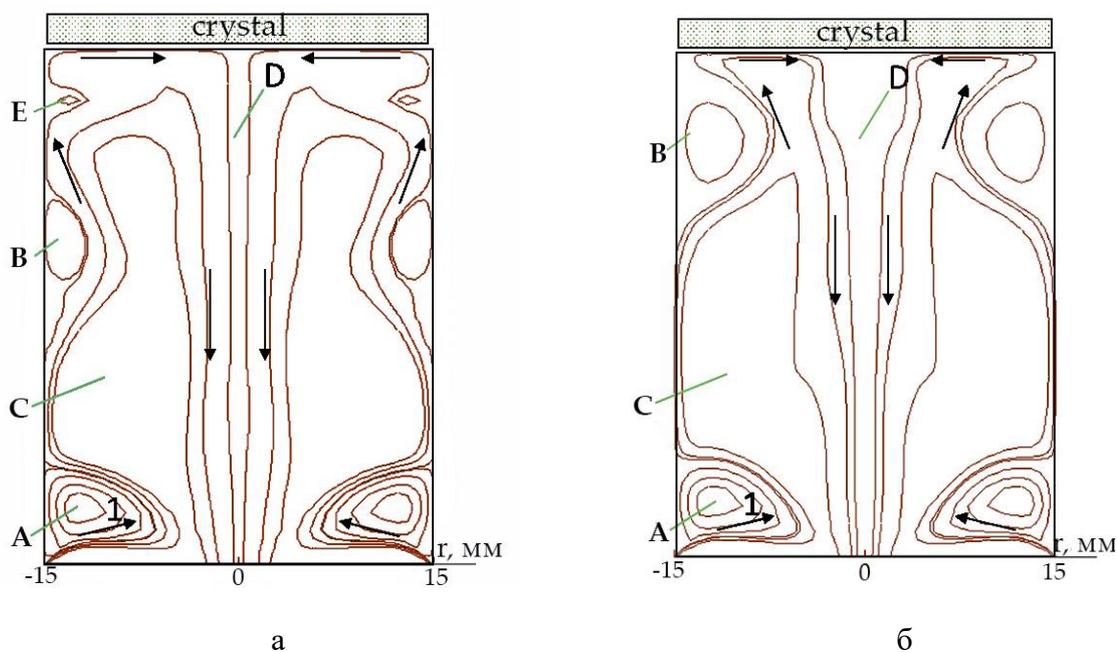


Рисунок 6.11 - Течение раствора в меридиональной плоскости для двух скоростей втекания: а – $V_{jet} = 10$ см/с, б – $V_{jet} = 55$ см/с

На рисунке 6.12 показаны изолинии концентрации соли в меридиональной плоскости для двух скоростей втекания: а – $V_{jet} = 10$ см/с, б – $V_{jet} = 55$ см/с. Вблизи кольцевой трубки с втекающим раствором наблюдается наибольшая концентрация соли KCSH (изолиния со значением 53,67 г/ 1000 г H_2O). Однако в объеме раствора за счет конвективной диффузии для конкретных вихревых структур, показанных на рисунке 6.11, изолинии

концентрации соли принимают форму, вытянутую по направлению течений. Эта вытянутость становится более заметной при больших значениях модуля скорости $V_{jet} = 55$ см/с. Значения изолиний концентрации вблизи поверхности кристалла уменьшаются при удалении от его края к центру. Такое понижение концентрации более значительное для меньшей скорости подачи раствора в формообразователь.

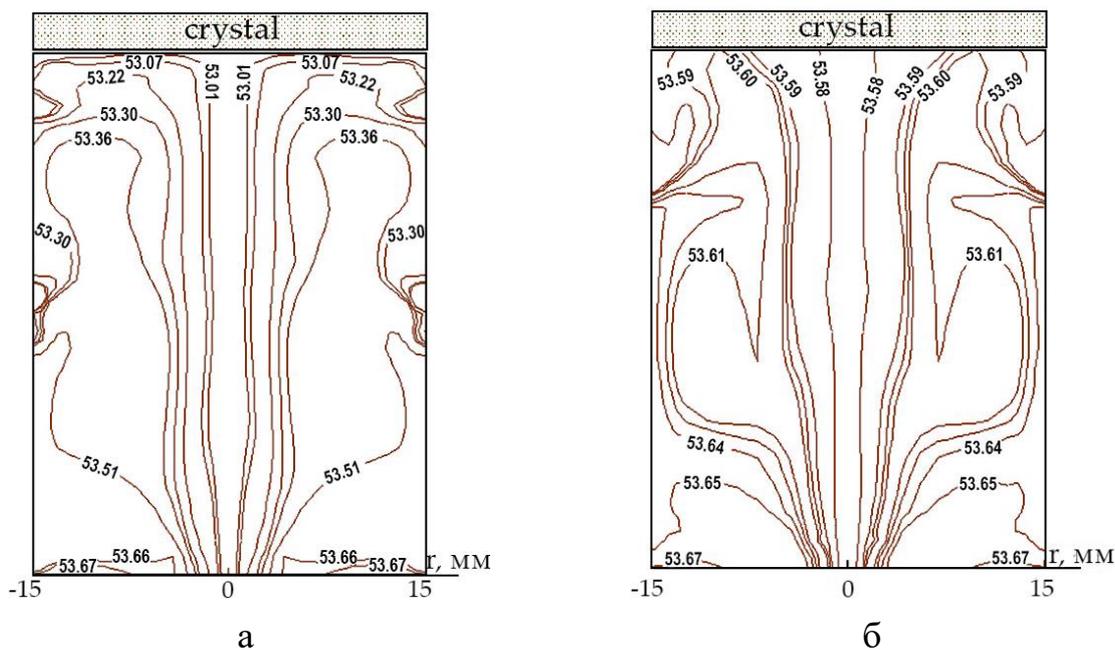


Рисунок 6.12 - Изолинии концентрации соли KCSH в меридиональной плоскости для двух скоростей втекания: а – $V_{jet} = 10$ см/с, б – $V_{jet} = 55$ см/с

На рисунке 6.13 показаны пересыщение и процентное содержание кобальтовой соли в солевой массе раствора на поверхности кристалла для двух скоростей втекания: $V_{jet} = 10$ и 55 см/с. Можно отметить, что выбор большей скорости втекания позволяет достичь более высокого пересыщения и однородности на всей поверхности кристалла. Это обусловлено интенсивным и однородным обтеканием поверхности кристалла. В то же время при меньшей скорости обтекания величина пересыщения меньше, а в центре кристалла наблюдается заметная радиальная неоднородность величины пересыщения, которая объясняется наличием более интенсивного центрального вихревого

обтекания кристалла в соответствии со структурой течения, приведенной на рисунке 6.11 а.

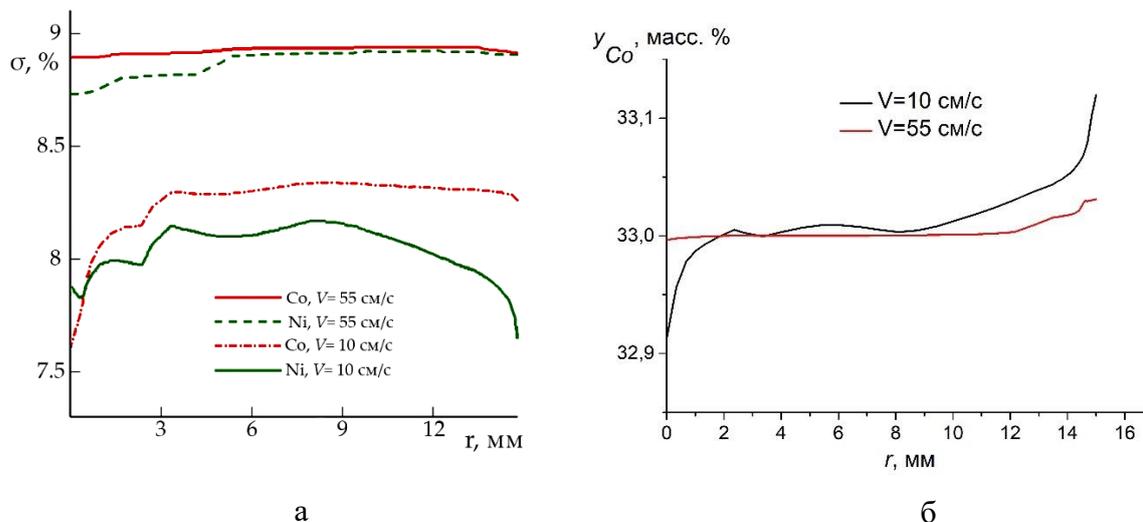


Рисунок 6.13 - Пересыщение на поверхности кристалла (а) и содержание Со в солевой массе раствора (б) для двух скоростей втекания: $V_{jet} = 10$ см/с и $V_{jet} = 55$ см/с

Проведенные расчеты показывают, что угловая подача раствора с закруткой потока обеспечивает гораздо более высокую однородность состава раствора на грани кристалла и, как следствие, более однородное радиальное распределение компонентов по кристаллу. И хотя при центральной подаче раствора приемлемая однородность (в пределах $\pm 0,1$ ат. %) также наблюдается при высокой скорости подачи ($V_{jet} = 200$ см/с), которая реализуется в экспериментах, однако при угловой подаче с меньшей скоростью ($V = 55$ см/с) обеспечивается более высокая однородность распределения состава (в пределах $\pm 0,05$ ат.%).

Кроме того, угловая подача раствора также обеспечивает более равномерное распределение пересыщения вдоль грани, что должно способствовать более устойчивой морфологии поверхности и, как следствие, уменьшению количества дефектов в кристалле.

Полученные в расчетах значения концентраций в растворе солей Со и Ni вблизи поверхности позволяют рассчитать состав кристалла по формулам (6.6). Результаты расчетов для всех исследованных гидродинамических режимов представлены на рисунке 6.14. Можно видеть, что наиболее

неоднородные кристаллы образуются при подаче раствора в центр грани, вариации состава при этом составляют $\sim 0,25$ масс. %. При периферийной подаче раствора со скоростью $V_{jet} = 10$ см/с неоднородность значительно меньше – около 0,1 масс. %, а при увеличении скорости до $V_{jet} = 55$ см/с она уменьшается до 0,02 масс. %, и это – наилучший результат из рассмотренных случаев.

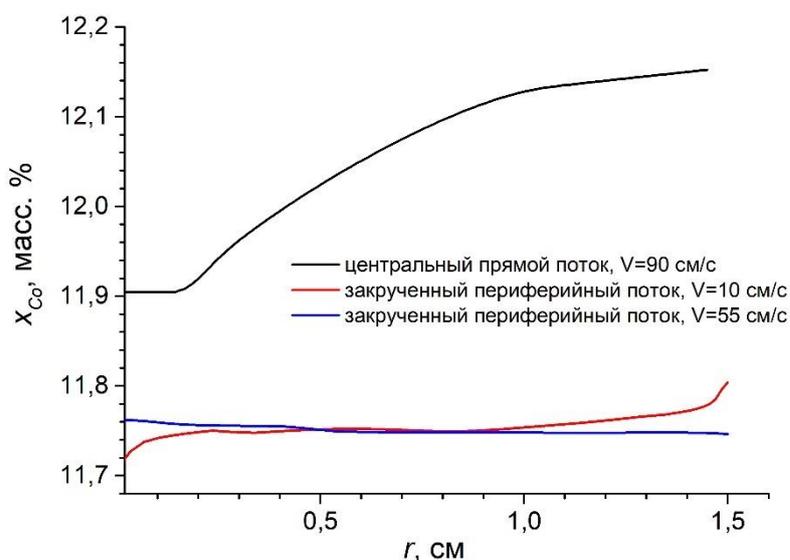


Рисунок 6.14 - Расчетное радиальное распределение Co в кристаллах KCNSH, выращенных в различных гидродинамических режимах

6.3 Исследование радиальной неоднородности кристаллов KCNSH, полученных при разных условиях подачи раствора¹

Методом температурного перепада с подпиткой маточного раствора для стационарного режима были выращены кристаллы KCNSH диаметром 20-32 мм и высотой более 10 мм. Переохлаждение раствора варьировалось от 0,3 °С до 4 °С, скорость роста - от 0,11 до 1,5 мм/сут. Подача раствора в

¹ Исследования образцов методом энергодисперсионного анализа выполнены Ю.В. Григорьевым (Лаборатория электронной микроскопии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)

формообразователь осуществлялась как по прямой трубке, направленной в центр кристалла, так и по изогнутой - с краю формообразователя по касательной к его стенке - для создания «закрученного» потока. Скорость подачи также изменялась в экспериментах и регулировалась магнитным приводом 7 центробежного насоса 2 (рисунок 4.17) в диапазоне от 10 до 185 см/с.

Радиальное распределение изоморфных компонентов в выращенных кристаллах KCNSH исследовалось с помощью энергодисперсионного анализа. Условия проведения экспериментов были аналогичны условиям при изучении мозаичной неоднородности кристаллов, поэтому для обобщения и сравнения результатов радиальная неоднородность была измерена на тех же кристаллах, что и мозаичная (рисунок 5.14).

Для получения данных по радиальному изменению элементного состава снимали по 9 «точек» от одной из кромок кристалла до его геометрического центра с шагом 2 мм. Каждая «точка» снималась с площади 300×200 мкм для получения интегрального результата при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме низкого вакуума в системе водяного пара (для снятия эффекта заряда образца) и токе пучка 0,67 нА на протяжении 45 минут. Данное время было выбрано исходя из необходимости набора достаточной для получения адекватных результатов статистики, т.к. атомная концентрация кобальта в системе не превышает 2-4 ат. %. Результаты измерений представлены на рисунке 6.15 и в таблице 6.3.

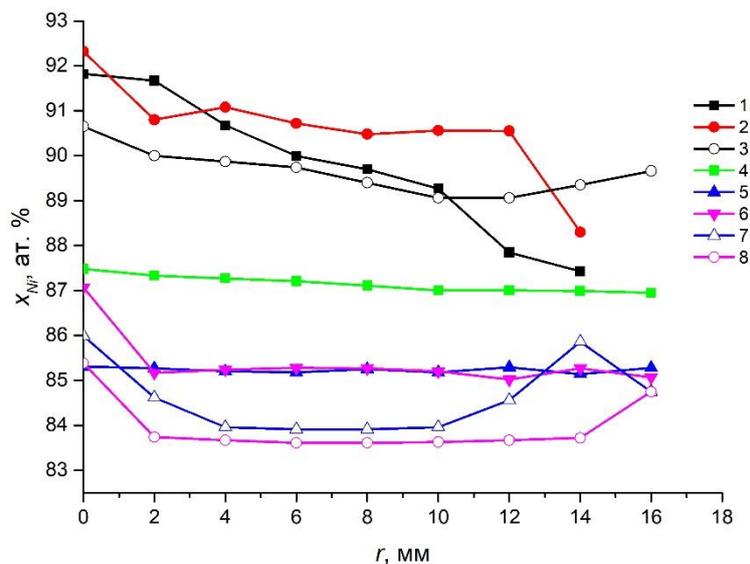


Рисунок 6.15 - Радиальное распределение Ni в профилированных кристаллах KCNSH

Таблица 6.3 - Радиальная неоднородность профилированных кристаллов KCNSH

№ кр-ла	ΔT , °C	Скорость роста, мм/сут	Скорость подачи раствора, см/с	Способ подачи раствора	Радиальная неоднородность Δx_{Ni} , ат. %
1	2,1	0,70	175	центр	4,4
2	1,6	0,33	85	центр	4,0
3	1,3	0,18	170	периферия	1,6
4	1,9	0,50	135	периферия	0,5
5	1,7	0,37	55	периферия	0,17
6	1,5	0,25	55	периферия	2,0
7	2,2	0,82	10	периферия	2,1
8	2,5	1,00	10	периферия	1,8

В соответствии с результатами численного моделирования периферийная подача раствора в формообразователь с закруткой потока должна обеспечивать более однородное радиальное распределение компонентов по сравнению с подачей в центр кристалла. При этом увеличение

скорости потока от 10 до 55 см/с должно приводить к существенно более однородному распределению C_0 . Однако, при увеличении скорости подачи раствора от 135 см/с до 170 см/с однородность кристаллов снижается. Это может быть связано с развитием турбулентности в пограничных слоях потока.

Высокая радиальная неоднородность кристаллов при скорости подачи раствора 10 см/с объясняется тем, что при такой скорости движения раствора еще не достигается кинетический режим роста кристалла, поэтому вблизи поверхности существует достаточно протяженный диффузионный слой. Толщина этого слоя сильно зависит от величины горизонтальной составляющей скорости потока, поэтому наибольшие вариации состава наблюдаются в центре грани и на периферии кристаллов, где поток меняет свое направление.

Как было показано ранее (рисунок 2.6) кинетический режим роста кристаллов KCNSH реализуется при скорости движения раствора свыше 37 см/с. В этом режиме толщина пограничного диффузионного слоя пренебрежимо мала и начальный переходный режим роста кристалла не проявляется. Это позволяет обойтись без подпитки раствора для нестационарного режима – необходима лишь стационарная подпитка для компенсации изменений состава раствора из-за различия коэффициентов распределения компонентов.

Выводы к главе 6

1) С помощью математического моделирования изучена радиальная неоднородность профилированных смешанных кристаллов KCNSH при различных скоростях и способах подачи раствора в формообразователь.

2) Показано, что периферийная подача раствора (с краю по касательной к стенке формообразователя для создания «закрученного» потока) обеспечивает более однородное распределение состава кристаллов KCNSH, чем прямая подача в центр грани кристалла. При этом увеличение

скорости подачи от 10 см/с до 55 см/с существенно повышает однородность состава раствора вдоль поверхности кристалла.

3) Выводы по результатам математического моделирования подтверждены экспериментально. Наиболее однородными в радиальном направлении являются кристаллы, выращенные при периферийной подаче раствора со скоростями 55-135 см/с. Радиальная неоднородность кристаллов, выращенных при подаче раствора в центр грани, достигала 4,4 масс. %.

ГЛАВА 7 ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ KCNSH

В предыдущих разделах были исследованы разные виды композиционной неоднородности смешанных кристаллов и предложены способы их устранения. Настоящая глава посвящена проверке того факта, что найденные условия действительно позволяют повысить не только оптические характеристики кристаллов KCNSH, но и их устойчивость к образованию трещин и сделать их пригодными для механической обработки при изготовлении оптических фильтров.

В данной главе описан процесс подбора условий, обеспечивающих получение смешанных кристаллов KCNSH высокой однородности, в качестве критерия которой используется повышение их трещиностойкости до приемлемого уровня.

7.1 Методика исследования микротвердости и трещиностойкости образцов¹

При изготовлении оптических элементов, выращенные кристаллы подвергаются механической обработке. Поэтому одной из исследуемых характеристик смешанных кристаллов KCNSH стало изучение способности этих кристаллов сопротивляться образованию трещин при механической нагрузке. В качестве образцов были взяты профилированные кристаллы KCNSH, выращенные методом температурного перепада с подпиткой для стационарного режима из растворов с соотношением изоморфных компонентов $[KCSH]:[KNSH]=1:2$. Каждый образец представлял собой пластину (110), отполированную на алмазном порошке до оптического качества. Микротвердость H и длина трещин s измерялись в окрестности

¹ Измерения механических свойств выполнены М.В. Колдаевой (Лаборатория механических свойств кристаллов, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)

центра образца в двух локальных областях, находящихся друг от друга на расстоянии 10–15 мм.

Индентирование пирамидой Виккерса и измерение диагонали восстановленного отпечатка d осуществлялись с помощью стандартной насадки к микроскопу Neophot-21. Длина трещин c измерялась при 500-кратном увеличении с использованием обычной оптической системы аналогичного микроскопа. При индентировании плоскости (110) кристалл размещался таким образом, чтобы измеряемая диагональ отпечатка была расположена к оси z под углом 45°. На рисунке 7.1 схематически показаны измеряемые величины и фото реального отпечатка. Измерения проводились при нагрузке $P = 0,58$ Н по 5 отпечатков в каждой серии.

Микротвердость рассчитывали по ГОСТ 9450-76 [136] стандартным способом для пирамиды Виккерса, усредняя отдельно d по 5 отпечаткам в одной области, затем по полной выборке образца. Аналогичным образом усреднялись и длины трещин c (измерялись длины четырех трещин около каждого отпечатка). За погрешность измерений принималась стандартная статистическая ошибка средней величины $\delta H = 2H(\delta d/d_{st})$, где d_{st} – статистическое среднее по локальной или полной выборке, δd – стандартная ошибка среднего по выборке. В большинстве случаев δH составила 2–3 %, δc – 5–7 %.

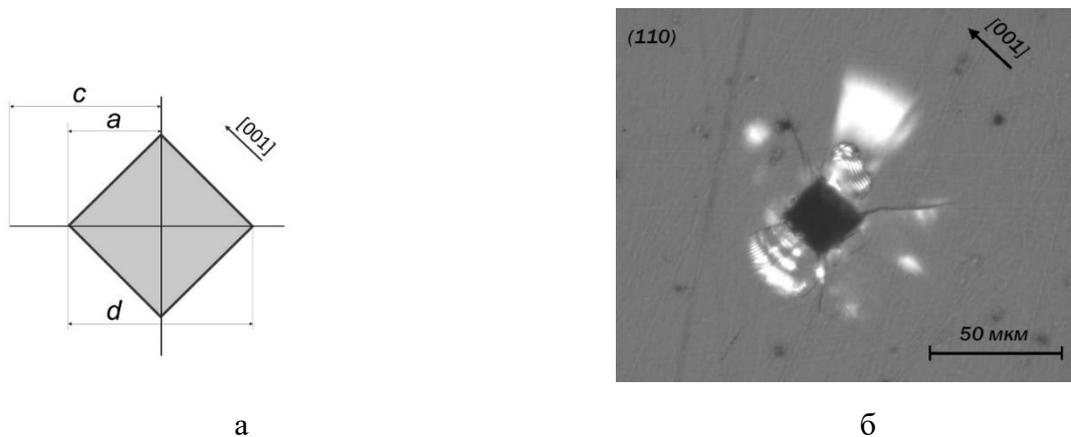


Рисунок 7.1 - Схематическое (а) и реальное (б) изображения отпечатка индентора; d – диагональ индентора, $a = d/2$, c – длина трещины

Для сравнения трещиностойкости кристаллов широко используется параметр вязкости разрушения K_c (критическая интенсивность напряжений), рассчитываемый по длине трещин c , образовавшихся в углах отпечатка [137]:

$$K_c = (0.016 \pm 0.004)\sqrt{E/H}(P/c^{3/2}), \quad (7.1)$$

здесь E - модуль Юнга, который в нашем случае неизвестен и, кроме того, по-видимому, будет меняться в зависимости от состава кристалла. В данной ситуации для оценки трещиностойкости кристаллов наиболее адекватным нам представляется параметр c/a ($a = d/2$, где d – диагональ индентора). Рассмотрим его физический смысл.

Размер отпечатка $a \sim 1/\sqrt{H}$, поэтому $c/a \sim c\sqrt{H}$, то есть при оценке трещиностойкости параметр c/a учитывает не только длину трещины, но и микротвердость кристалла. Микротвердость материала характеризует его сопротивление пластическому деформированию и зависит от предела упругости. Если у двух кристаллов образование трещин начинается при одной и той же нагрузке, то длина трещины будет больше у того из них, у которого выше предел упругости. Таким образом, длина трещин сама по себе не является корректным параметром для оценки трещиностойкости. В то же время в работе [138] отмечалось, что именно параметр c/a наилучшим образом коррелирует с обратным значением вязкости разрушения K_c .

7.2 Изучение микротвердости и трещиностойкости кристаллов KCNSH, полученных в различных условиях

Значения микротвердости и трещиностойкости были измерены для тех же кристаллов KCNSH, на которых были исследованы мозаичная и радиальная неоднородность (рисунок 5.14 и таблица 6.3). Для сравнения также были исследованы микротвердость и образование трещин при индентировании сосредоточенной нагрузкой в однокомпонентных кристаллах KCSH и KNSH, являющихся крайними членами изучаемого изоморфного ряда кристаллов.

Величины микротвердости H и длин трещин c приведены в таблице 7.1. Результатом неоднородного состава или распределения внутренних напряжений может быть само различие значений H_i и c_i между локальными областями в пределах одного образца, поэтому в таблице приведены величины $\Delta H = (H_i - H_{cp})/H_{cp}$ и аналогичные Δc , где индексы i и cp означают усреднение по одной локальной области и всему образцу соответственно. Так же в таблице 7.1 приведены отношения c/a , характеризующие относительную трещиностойкость образцов.

Таблица 7.1 - Результаты измерений микротвердости H и длины трещин c в кристаллах KСNSH, рабочая поверхность (110)

№ кр-ла	H_i , ГПа	H_{cp} , ГПа	ΔH , %	c_i , МКМ	c_{cp} , МКМ	Δc , %	c/a
KCSH	1,105	1,161	-4,82	45,25	42,69	+6,00	2,79
	1,222		+5,25	40,13		-6,00	
KNSH	1,240	1,272	-2,52	32,75	33,75	-2,96	2,31
	1,304		+2,52	34,75		+2,96	
1	1,253	1,281	-2,19	43,25	42,94	+0,72	2,95
	1,311		+2,34	42,63		-0,72	
2	1,243	1,253	-0,80	39,00	43,63	-10,61	2,96
	1,262		+0,72	48,25		+10,59	
3	1,331	1,367	-2,63	34,13	36,25	-5,85	2,57
	1,429		+4,54	39,79		+9,77	
4	1,059	1,074	-1,40	36,00	39,75	-9,43	2,50
	1,089		+1,40	43,50		+9,43	
5	1,256	1,281	-1,95	35,88	36,19	-0,86	2,48
	1,308		+2,11	36,50		+0,86	
6	1,325	1,336	-0,82	38,88	39,88	-2,51	2,79
	1,349		+0,97	40,88		+2,51	
7	1,175	1,194	-1,59	44,75	43,31	+3,32	2,87
	1,213		+1,59	41,88		-3,30	
8	1,281	1,328	-3,54	42,38	41,44	+2,27	2,89
	1,377		+3,69	40,50		-2,27	

7.3 Подбор оптимальных условий роста для получения высокосовершенных кристаллов KCNSH, пригодных для использования в качестве оптических фильтров

В таблице 7.2 собраны все данные по условиям роста, неоднородности и трещиностойкости исследованных кристаллов KCNSH.

Таблица 7.2 - Неоднородность и трещиностойкость кристаллов KCNSH, выращенных в различных условиях

Кр-л	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Скорость роста, мм/сут	Скорость подачи раствора, см/с	Способ подачи раствора	Неоднородность, $\Delta x_{Ni, \text{ат. \%}}$		с/а
					радиальная	мозаичная	
1	2,1	0,7	175	центр	4,4	0,15	2,95
2	1,6	0,33	85	центр	4	0,28	2,96
3	1,3	0,18	170	периферия	1,6	0,34	2,57
4	1,9	0,5	135	периферия	0,5	0,15	2,50
5	1,7	0,37	55	периферия	0,17	0,17	2,48
6	1,5	0,25	55	периферия	2	0,19	2,79
7	2,2	0,82	10	периферия	2,1	0,1	2,87
8	2,5	1	10	периферия	1,8	0,05	2,89

На рисунке 7.2 показана зависимость параметра c/a от величины радиальной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH. Можно видеть, что она адекватно отражает снижение трещиностойкости кристаллов по мере увеличения их радиальной неоднородности. Что касается мозаичной неоднородности, то из-за ее малой величины в исследованных кристаллах она не влияет заметным образом на их трещиностойкость: в 5 из 8 кристаллов мозаичная неоднородность на порядок меньше радиальной.

Для того, чтобы к кристаллам KCNSH можно было применять технологии оптической обработки кристаллов KCSH и KNSH, необходимо добиться, чтобы механические свойства смешанных кристаллов были

сопоставимы со свойствами однокомпонентных кристаллов. В этом смысле реперными значениями являются отношения c/a кристаллов KCSH и KNSH (таблица 7.1). Поэтому приемлемыми считались образцы, для которых значения $2,31 \leq c/a \leq 2,79$. На рисунке 7.2 в интервал между значениями c/a для KCSH и KNSH попадают кристаллы 3-6, в таблице 7.2 они выделены серым цветом.

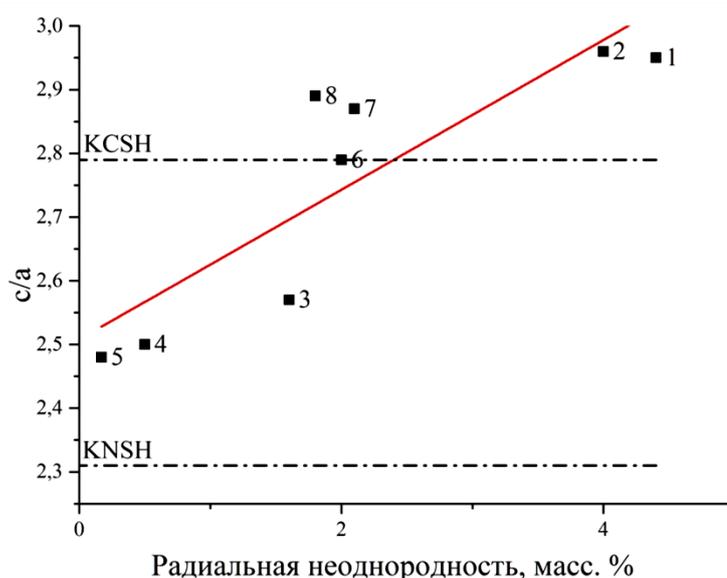


Рисунок 7.2 - Зависимость параметра c/a от величины радиальной неоднородности кристаллов KCNSH

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что наиболее неоднородными оказались кристаллы 1 и 2, выращенные при подаче раствора в центр формообразователя непосредственно на поверхность кристалла, как это и было показано в главе 6. Соответственно, они же имели одни из самых высоких значений c/a , поэтому этот способ подачи раствора не является приемлемым для получения высокосовершенных смешанных кристаллов. Подача раствора с краю по касательной к стенке формообразователя позволяет получать существенно более однородные кристаллы, однако не все режимы дают хорошие результаты. Кристаллы, выращенные при начальной скорости

потока (на выходе из трубки) со скоростью 10 см/с (таблица 7.2, образцы 7 и 8) оказались довольно неоднородными.

Как было показано выше (рисунок 2.6) кинетический режим роста достигается при скорости потока в 37 см/с, что реализуется в большинстве рассмотренных случаев (таблица 7.2). При скорости течения 10 см/с кинетический режим роста не достигается, и вблизи грани кристалла формируется пограничный диффузионный слой с высоким градиентом концентрации по нормали к поверхности кристалла. Также необходимо учесть, что кристаллы 7 и 8 были выращены при самом высоком переохлаждении и скорость их роста была наибольшей. В этих условиях морфология растущей грани нестабильна, что приводит к захвату включений и образованию других дефектов (рисунок 7.3). Кроме того, поскольку в процессе роста проводилась подпитка раствора только для стационарного режима, эти кристаллы будут иметь заметную начальную переходную область, то есть обладать значительной продольной (зонарной) неоднородностью, что приводит к дополнительным внутренним напряжениям и низкой трещиностойкости.



а



б

Рисунок 7.3 - Фотографии кристаллов KCNSH №7 (а) и № 8 (б)

Из кристаллов 3-6 наиболее однородным в радиальном направлении является кристалл 5 (рисунок 7.4 а), он же демонстрирует наилучшую трещиностойкость. Кристалл 6 (рисунок 7.4 б), выращенный примерно в таких же условиях (подача раствора с краю при $V=55$ см/с), показал довольно низкую (хотя и равную кристаллу KCSH) устойчивость к растрескиванию (c/a

= 2,79) и довольно высокую неоднородность (таблица 7.2). На рисунке 7.4 б можно видеть, что кристалл № 6 содержит большое количество дислокаций, проросших из затравки – это снижает его трещиностойкость. По всей видимости, большое количество дислокаций также привело к тому, что на грани одновременно существовало несколько вицинальных холмиков – об этом говорит большое количество вицинально-секториальных границ и полосы зонарной неоднородности. Вообще говоря, кристалл № 6 также весьма однороден, за исключением узкой области на периферии. Возможно, что в этой точке измерений на поверхность кристалла вышла одна из вицинально-секториальных границ.

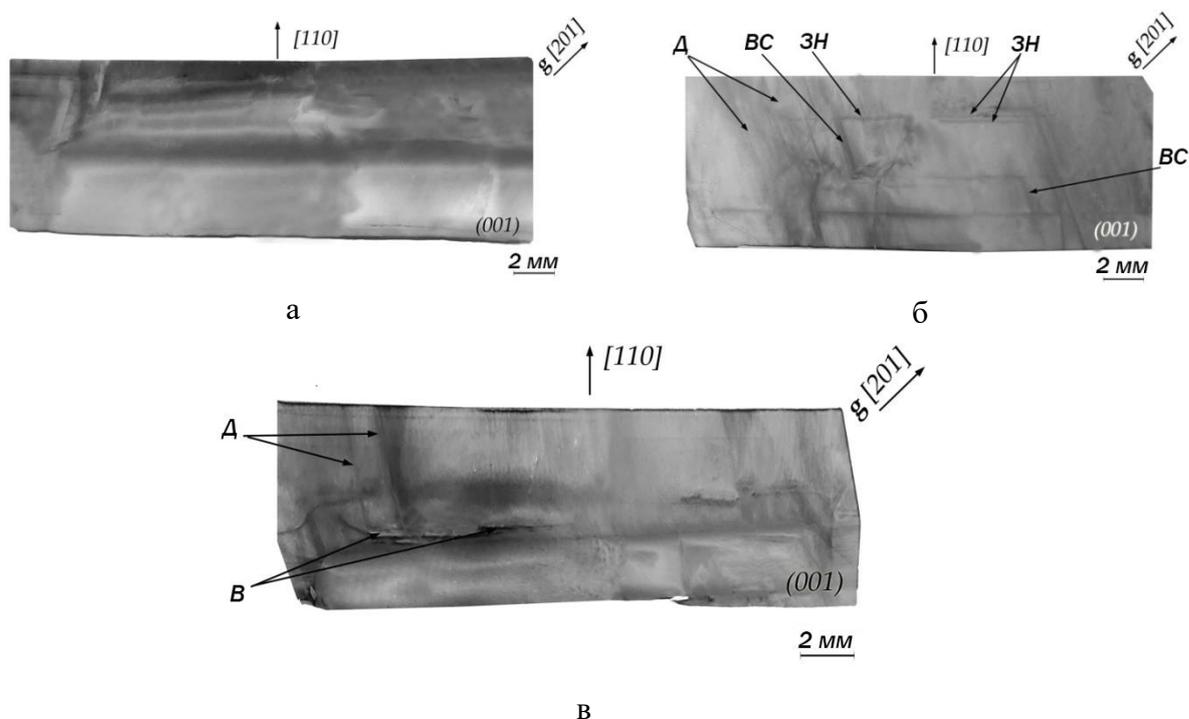


Рисунок 7.4 - Рентгеновские топограммы кристаллов KCNSH № 5 (а), № 6 (б) и № 4 (в).
 Д – дислокации, ВС – вицинально-секториальные границы, ЗН – полосы зонарной неоднородности, В - включения

Кристалл 4, близкий по значению c/a к кристаллу 5, также весьма однороден и демонстрирует достаточно высокую устойчивость к растрескиванию (таблица 7.2, рис. 7.2). Его рентгеновская топограмма приведена на рисунке 7.4 в.

Таким образом, для выращивания высокосовершенных смешанных

кристаллов KCNSH предпочтительным является способ роста методом температурного перепада с постоянной подпиткой раствора при угловой подаче раствора со скоростями 55 - 170 см/с. Оптимальным является переохлаждение 1,7 - 2,0 °С.

Следует отметить, что выбранный диапазон скоростей потока позволяет не использовать подпитку раствора для нестационарного режима, поскольку в этом случае реализуется кинетический режим роста и диффузионный пограничный слой практически отсутствует. Следствием этого является отсутствие начальной переходной области в кристаллах, что позволяет существенно упростить процесс. Однако разработанная методика подпитки для нестационарного режима может быть полезной в тех случаях, когда рост кристаллов проводится при слабом перемешивании раствора или вообще в статическом режиме, как это было сделано, например, в [139].

7.4 Характеристики оптических элементов, изготовленных из кристаллов KCNSH

Таким образом, были выбраны оптимальные условия роста, при которых были выращены профилированные кристаллы KCNSH для изготовления оптических элементов диаметром 25-32 мм (рисунок 7.5):

- рост методом температурного перепада,
- соотношение изоморфных компонентов в растворе $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$,
- осуществление постоянной подпитки раствора, рассчитанной для стационарного режима роста,
- использование формообразователя,
- использование затравочных кристаллов «родного» состава с ориентацией поверхности (110),
- угловая подача раствора со скоростью 55-135 см/с,

- переохлаждение 1,7-2 °С.



Рисунок 7.5 - Оптические элементы, изготовленные из смешанных кристаллов KCNSH

Следует отметить, что при изготовлении оптических фильтров из смешанных кристаллов KCNSH все операции (резка, шлифовка, полировка) проводились по стандартным методикам, которые используются для кристаллов KCSH и KNSH [25]. При этом ни один из образцов не треснул и не был поврежден каким-либо другим образом. Оптические спектры пропускания УФ фильтров представлены на рисунке 7.6. Все они демонстрируют превосходную прозрачность в УФ диапазоне (86 – 91 %).

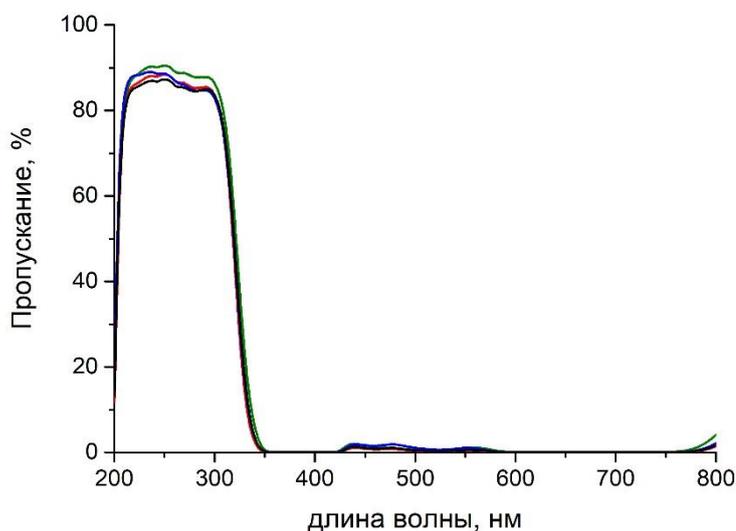


Рисунок 7.6 - Оптические спектры пропускания элементов из кристаллов KCNSH.
Толщина образцов 10 мм

На рисунке 7.7 представлен оптический спектр пропускания кристалла KCNSH толщиной 20 мм в сравнении с эталонным фильтром из кристалла α -NSH и двухкристальным фильтром. Видно, что увеличение толщины кристалла в 2 раза приводит практически к полному подавлению излучения в нерабочем диапазоне спектра (в интервале длин волн 350-900 нм). Можно видеть, что эффективность подавления видимого диапазона KCNSH-фильтром эквивалентна эффективности двухкристального фильтра, а его прозрачность в УФ диапазоне даже немного выше, чем фильтра из кристалла α -NSH и на 20% превосходит прозрачность двухкристального фильтра.

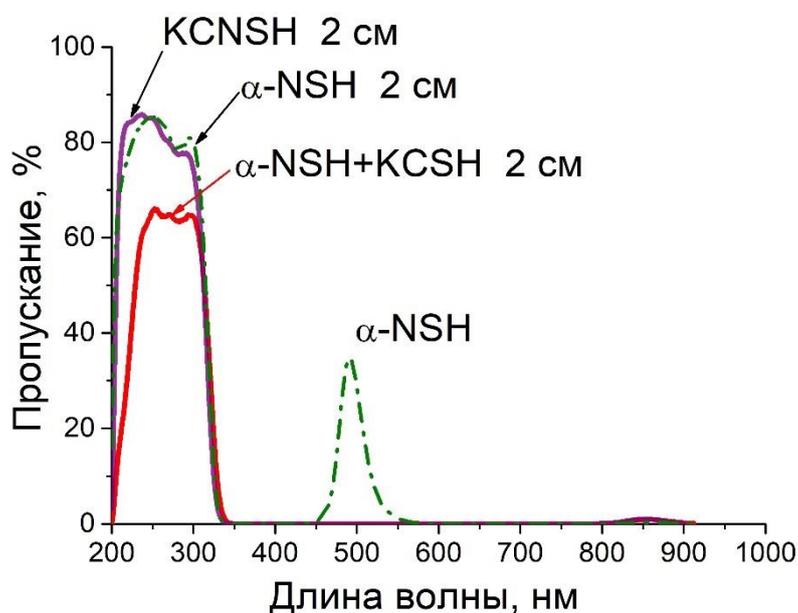


Рисунок 7.7 – Оптические спектры пропускания фильтров из KCNSH, α -NSH и двухкристального фильтра (NSH+KCSH) толщиной 2 см.

Также была измерена температура дегидратации кристалла KCNSH, выращенного при оптимальных условиях роста. При скорости нагрева в 1 К/мин она составила 87 °С, что выше, чем у смешанных кристаллов аналогичного состава, выращенных на открытой платформе методом снижения температуры раствора (параграф 3.6, таблица 3.6).

Учитывая сравнительно высокую температуру дегидратации кристаллов KCNSH и достигнутые оптические характеристики, можно заключить, что кристаллы KCNSH, выращенные методом температурного перепада с подпиткой из раствора с соотношением изоморфных компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$, являются на сегодняшний день наилучшим материалом для солнечно-слепых оптических фильтров.

Выводы к главе 7

1) Показано, что трещиностойкость профилированных кристаллов KCNSH, выращенных методом температурного перепада с подпиткой для стационарного режима при переохлаждении выше $1,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ определяется в основном их радиальной неоднородностью, а также зависит от присутствия дефектов структуры в кристалле (дислокации, включения).

2) По результатам исследований выбраны оптимальные условия выращивания кристаллов KCNSH: рост методом температурного перепада из растворов с соотношением компонентов $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$ при переохлаждении $1,7 - 2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ с периферийной подачей раствора со скоростями $55 - 135\text{ см/с}$. При таких режимах получают наиболее однородные кристаллы с максимальной устойчивостью к растрескиванию.

3) Впервые из кристаллов KCNSH изготовлены оптические элементы диаметром более 20 мм и высотой более 10 мм , обладающие лучшими оптическими характеристиками и термической устойчивостью в сравнении с эталонным фильтром из кристалла α -NSH и двухкристальным фильтром на основе кристаллов α -NSH и KCSH.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1) По результатам исследования фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ комплексом физико-химических методов:

- определена совместная растворимость солей $KCSH$ и $KNSH$ в воде в интервале температур $20 - 60$ °C и получены политермы растворимости для пяти составов раствора с различным соотношением $[KCSH]:[KNSH]$;

- установлена зависимость состава кристаллов $KCNSH$ от состава раствора, найдены коэффициенты распределения Ni и Co для граней (110) и (001) ;

- на основе данных о растворимости и составе равновесных фаз впервые построена диаграмма фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ при $T = 40$ °C;

- определены условия кристаллизации $KCNSH$.

2) По результатам интерферометрических исследований кинетики роста смешанных кристаллов $KCNSH$ из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ и $1:2$ впервые определены кинетические коэффициенты ступеней на грани (001) .

3) По данным рентгеноструктурного анализа впервые установлены закономерности трансформации структуры кристаллов $KCNSH$ при изменении их состава: увеличение содержания кобальта не приводит к заметным изменениям в окружении катионов калия и серы, основные изменения наблюдаются в $(Co,Ni)O_6$ -октаэдрах, в которых монотонно увеличиваются значения межатомных расстояний $Co/Ni-O$.

4) Методами рентгеновской топографии, оптической микроскопии, атомно-эмиссионного и энергодисперсионного анализа впервые охарактеризована реальная структура кристаллов $KCNSH$ в зависимости от состава и условий роста, включая секториальную, зонарную, радиальную, мозаичную неоднородности и дислокационную структуру. Показано, что основными причинами образования центров рассеяния являются секториальность и зонарность.

5) Впервые экспериментально, в том числе методом лазерной интерферометрии *in situ*, установлено, что при выращивании монокристаллов KCNSH локальные обменные процессы между кристаллом и раствором могут проходить при изменении состава раствора у растущей грани, в том числе – при изменении скорости потока. Показано, что обменные процессы могут быть подавлены при переохлаждении $\Delta T > 2$ °С.

6) Впервые установлена зависимость величины мозаичной неоднородности от переохлаждения раствора и показано, что как и обменные процессы она может быть подавлена при переохлаждении $\Delta T > 2$ °С. Это отражает связь мозаичной неоднородности с процессами изоморфного замещения в смешанных кристаллах.

7) На основании исследования механических свойств установлено влияние радиальной неоднородности кристаллов KCNSH на их устойчивость к растрескиванию.

8) Изучено влияние состава смешанных кристаллов KCNSH на их оптические спектры в интервале 200÷900 нм. Установлено, что кристаллы KCNSH прозрачны в солнечно-слепой области спектра, а степень подавления полос пропускания в окрестностях длин волн 490 и 710 нм зависит от состава кристалла. Показано, что оптимальными оптическими характеристиками для оптических фильтров УФ-С диапазона обладают кристаллы, выращенные из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$.

9) На основании анализа спектров пропускания кристаллов, данных рентгеновской топографии и оптической микроскопии установлена связь между прозрачностью кристаллов KCNSH в УФ диапазоне и их структурным совершенством, и доказано, что главной причиной снижения пропускания в солнечно-слепой области спектра является неоднородность состава кристаллов, приводящая к генерации центров рассеяния.

10) Изучение анализа источников упругих напряжений в кристаллах KCNSH и условий их формирования позволило предположить и реализовать

способы их подавления. А именно:

- использование затравки, эквивалентной по составу растущему кристаллу, позволяет избежать образования множественных включений и дислокаций;

- рост кристаллов в цилиндрическом формообразователе позволяет устранить секториальную неоднородность за счет роста только одного сектора кристалла;

- рост кристаллов методом температурного перепада с постоянной подпиткой по специальному закону для поддержания постоянного состава раствора на грани кристалла в начальном переходном и стационарном режимах позволяет снизить зонарную неоднородность до приемлемого уровня;

- создание переохлаждения $\Delta T > 2^\circ\text{C}$ позволяет подавить обменные процессы между кристаллом и раствором и устранить мозаичную неоднородность;

- создание закрученного потока в формообразователе при скоростях подачи раствора 55-135 см/с позволяет снизить радиальную неоднородность и повысить трещиностойкость кристаллов до приемлемого уровня.

Комплекс этих мер обеспечивает получение кристаллов KCNSH высокого оптического качества с максимальной устойчивостью к растрескиванию и может быть использован для повышения структурного совершенства других водорастворимых смешанных кристаллов.

11) Впервые из кристаллов KCNSH изготовлены оптические фильтры диаметром более 20 мм и высотой более 10 мм, обладающие лучшими оптическими характеристиками и термической устойчивостью в сравнении с эталонным фильтром из кристалла α -NSH и двухкристальным фильтром на основе кристаллов α -NSH и KCSH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов А.А., Калинин А.П., Крысюк И.В., Порохов М.А., Родионов А.И., Родионов И.Д., Русанов В.В. Монофотонный сенсор ультрафиолетового диапазона «Скорпион». // Датчики и системы. 2010. № 1. С. 47-50.
2. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П., Коровин Н.А., Родионов А.И., Родионов И.Д., Степанов С.Н. Монофотонный сенсор ультрафиолетового диапазона «Корона». // Датчики и системы. 2012. Т. 12. № 2. С. 58-61.
3. Коровин Н. А., Калинин А. П., Ильин А. А., Родионов И. Д. Определение координат частицы в координатно-чувствительном детекторе, построенном на основе микроканальных пластин // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Сер. “Приборостроение”. 2009. № 1. С. 67—86.
4. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П., Коровин Н.А., Родионов И.Д., Степанов С.Н. Применение монофотонного сенсора «Корона» для дистанционного мониторинга состояния высоковольтного оборудования. // Главный энергетик. 2012. 6. С. 12-18.
5. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П., Крысюк И.В., Родионов И.Д. Дистанционный мониторинг техногенных источников УФ-излучения с помощью монофотонного сенсора. // Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса. 2010. Т. 7. № 2. С. 233-240.
6. Воронцов Д.В., Ильин А.А., Калинин А.П., Коровин Н.А., Овчинников М.Ю., Орлов А.Г., Родионов А.И., Родионов И.Д., Федунин Е.Ю. Новый класс систем технического активного 3D-зрения - МДМ-локаторы. // Датчики и системы. 2004. №3. С. 56-61.
7. Белов А.А., Виноградов А.Н., Егоров В.В., Завалишин О.И., Калинин А.П., Коровин Н.А., Родионов А.И., Родионов И.Д. Возможности использования координатно-чувствительных монофотонных УФ-С датчиков для навигации воздушных судов в зоне аэродрома // Датчики и системы. 2014. № 1. С. 37–42.
8. Родионов И. Д., Родионов А. И., Калинин А.П., Виноградов А.Н., Егоров В.В., Завалишин О.И., Коровин Н.А. Оптическая система определения

координат летательного аппарата, основанная на монофотонной УФ-С технологии для навигационного обеспечения захода на посадку воздушного судна. Патент на изобретение RU 2564934 С1 от 11.03.2014.

9. Егоров В.В., Калинин А.П., Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П. Бортовая УФ-С-система обнаружения, определения координат очагов пожаров и наведения на них носителя огнегасящей жидкости. Москва: ИКИ РАН, 2019. 12 с.

10. Егоров В.В., Калинин А.П., Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П. Дистанционное обнаружение очагов пожара с помощью ультрафиолетового сенсора. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2020. Т. 17. № 4. С. 51-57.

11. Родионов И. Д., Родионов А. И. Способ наведения летательного аппарата на очаг пожара и его тушения огнегасящей жидкостью. Патент на изобретение RU 2725596 С1 от 26.09.2019.

12. А. Э. Волошин, Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова, И.Д. Родионов, А.И. Родионов. Солнечно-слепой объектив. Патент на полезную модель RU 92206 от 21.10.2009 г.

13. Stadnicka K., Glazer A.M., Koralewski M. Structure, absolute configuration and optical activity of α -nickel sulfate hexahydrate. // Acta Cryst. B. 1987. V. 43. P. 319.

14. Bargouth, M. O. & Will, G. A neutron diffraction refinement of the crystal structure of tetragonal nickel sulfate hexahydrate. // Report IC/81/103, 1. International Centre for Theoretical Physics, Trieste, Italy, 1981.

15. R. R. Choudhury, R. Chitra, I. P. Makarova, V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, A. E. Voloshin, M. V. Koldaeva. a-Nickel sulfate hexahydrate crystals: relationship of growth conditions, crystal structure and properties. // J. Appl. Cryst. 2019. 52. P. 1371-1377.

16. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Часть 3. М.: Мир, 1969. 592 с.

17. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., «Наука», 1976. 266 с.
18. Grinter R., Harding M., Mason S. Optical rotator power of Co-ordination compounds. Part XIV. Crystal spectrum and circular dichroism of α -Ni(H₂O)₆SO₄. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 667-671.
19. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. М.: Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования, 2000. 294 с.
20. Youping H., Genbo S., Xiachun Y., Zhengdong L. Growth of α -nickel sulfate hexahydrate for ultraviolet filters. // J. Crys. Growth. 1996. V. 169. P. 193-195.
21. Chretien A., Rohmer R. Sur les hydrates du sulfate de nickel. // Comptes Rendus Academie Sciences. 1934. V. 198. P. 92-94.
22. Genbo S., Youping H., Zhengdong L., Rihong J. Directional growth of cylindrical α -NiSO₄·6H₂O crystal. // J. Crys. Growth. 2000. V. 213. P. 99-102.
23. Genbo S., Youping H., Zhengdong L. Growth method for column type alpha-nickel sulfate hexahydrate crystal. China Patent № 99108240. 2000.
24. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин, Л.В. Соболева, А.Б. Васильев, Б.В. Мчедлишвили. Выращивание кристаллов α -NiSO₄·6H₂O скоростным методом. // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 937-942.
25. Маноменова В.Л. «Рост, структура и свойства кристаллов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта». Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, 2013. 200 с.
26. Mookherji A., Chhonkar N. S. Optical absorption of Ni⁺⁺ ions in crystals. // Indian J. Phys. 1968. V. 42. P. 260-265.
27. Y. He, J. Chen, G. Su, X. Zhuang, L. Guohui, J. Rogong. Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 233. P. 809-812.

28. Петрашко А., Перекалина З. Б., Соболева Л. В., Кирпичникова Л. Ф. Структура и физические свойства кристаллов $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. // Кристаллография. 2000. Т. 45. №3. С. 525-527.
29. G. Su, X. Zhuang, Y. He, L. Zhengdong, G. Wang. Ammonium nickel sulfate hexahydrate crystal: a new ultraviolet light filter. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 2652-2655.
30. Tahirov T. H., Lu T. A precise structure redetermination of nickel ammonium sulfate hexahydrate, $Ni \cdot 2NH_4 \cdot 2SO_4$. // Acta Cryst. C. 1994. V. 50. P. 668-669.
31. X. Wang, X. Zhuang, G. Su, Y. He. A new ultraviolet filter: $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (RNSH) single crystal. // Opt. Mater. 2008. V. 31. P. 233-236.
32. Euler H., Barbier B., Klumpp S., Kirfel A. Crystal structure of Tutton's salts, $Rb[Me^{II}(H_2O)_6](SO_4)_2$, $Me^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$. // Z. Kristallogr. 2000. V. 215. P. 473-476.
33. Е. Б. Руднева, В. Л. Маноменова, Л. Ф. Малахова, А. Э. Волошин, Т. Н. Смирнова. Кристалл $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (CNSH): выращивание и некоторые свойства // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 372-375.
34. Дятлова Н.А., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Гребенев В.В., Волошин А.Э. Влияние условий выращивания кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ на их функциональные свойства. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 737-743.
35. Винчел А. Н., Винчел Г. В. «Оптические свойства искусственных минералов». М.: Мир, 1967. 523 с.
36. Соболева Л. В., Кирпичникова Л. Ф. Выращивание монокристаллов $R_2Me(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ на основании фазовых диаграмм $R_2SO_4 - MeSO_4 - H_2O$ ($R = K, (NH_4)$; $Me = Ni, Co$). // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 350-353.
37. N. Khayyat, H. R. Dizaji. Growth of $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystal by Sankaranarayanan-Ramsamy (SR) method for UV light band-pass filter. // Optic. 2015. V. 126. P. 3936-3938.

38. Соболева Л. В. Фазовые диаграммы растворимости $\text{Me}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и выращивание монокристаллов $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на основании данных ($\text{Me} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, n = 4, 6$). // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1141-1144.

39. Соболева Л. В. Составы пересыщенных растворов для выращивания в ускоренном режиме монокристаллов $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MeH_2PO_4 [$\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$], $\text{K}(\text{H}_x\text{D}_{1-x})\text{PO}_4$ // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 555-561.

40. Маноменова В. Л., Руднева Е. Б., Малахова Л. Ф., Фурманова Н. Г., Волошин А. Э., Смирнова Т. Н. Выращивание и некоторые свойства кристалла $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (RNSH) // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 949-954.

41. Singh N., Partlow W., Strauch S., Stewart A. et.al. Crystals for ultraviolet light filters. United States Patent № 5788765. 1998.

42. Livneh S., Selin S., Zwiebach I., Ruderman W. Ammonium nickel sulfate crystals. United States Patent № 6452189. 2002.

43. Genbo S., Xinxin Z., Youping H. Ammonium nickel sulfate hexahydrate crystal: a new ultraviolet light filter. China Patent № 1407143. 2002.

44. Волошин А. Э., Руднева Е. Б., Маноменова В. Л., Родионов И. Д., Родионов А. И. Монокристалл гексагидрата цезия-никеля, способ его выращивания и применение в качестве фильтра ультрафиолетового излучения. Патент на изобретение Ru 2357020 от 01.09.2006.

45. Wang X., Zhuang X., Genbo S., Youping H. A new ultraviolet filter: $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (RNSH) single crystal. // Optical Materials. 2008. V.31. P.233-236.

46. Kirfel, A.; Klapper, H.; Schaefer, W.; Schwabenlaender, F. The crystal structure of Tutton's salt type $\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$. // Zeitschrift fuer Kristallografie. 1998. V. 213. P. 456-460.

47. Zhuang, X.; Su, G.; He, Y.; Zheng, G. Growth and characterisation of potassium cobalt nickel sulfate hexahydrate for UV light filters. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41 (10). P. 1031-1035.

48. Polovinco I.I., Rykhlyuk S.V., Karbovnyk I.D., Koman V.B., Piccinini M., Guidi M. C. A new method of growing $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x= 0; 0,4; 0,8; 1$) mixed crystals and their spectral investigation. // *J. Cryst. Growth*. 2009. V. 311. P. 4704-4707.
49. Pacheco T.S., Ghosh S., de Oliveira M., Barbosa A. A., Perpetuo G. J., Franco C. J. Growth and characterization of potassium cobalt nickel sulfate hexahydrate crystals: A new UV light filter. // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2017. V. 2. P. 354-359.
50. Narsingh Bahadur Singh. Novel Narrowband Crystal UV Filters. US patent Application Publication № 2008/ 0096097A1. Ellicott City, MD (US). 2008.
51. Genbo Su, Xinxin Zhuang, Youping He, Guozong Zheng. A new crystal of ammonium cobalt nickel sulfate hexahydrate for UV light band-pass filter. // *Optical Materials*. 2008. V. 30. P. 916-919.
52. S. Ghosh, M. de Oliveira, T. S. Pacheco, G. J. Perpétuo, C. J. Franco. Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications. // *Journal of Crystal Growth*. 2018. V. 487. P. 104–115.
53. V. Duraikkan, S.A. Bahadur, S. Athimoolam. Crystal growth and characterization of potassium manganese nickel sulfate hexahydrate - a new UV filter. // *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2012. V. 11. P. 1121-1125.
54. G. Ramasamy, G. Bhagavannarayana, G. Madhurambal, S. Meenakshisundaram. Crystal growth, structure, crystalline perfection and characterization of zinc magnesium ammonium sulfate hexahydrate mixed crystals $Zn_xMg_{(1-x)}(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. // *J. Cryst. Growth*. 2012. V. 352. P. 137-142.
55. V. Masilamani, J. Shanthi, V. Sheelarani. Growth and analysis of NSH and KMNSH crystals by slow evaporation technique. // *Crystallogr. Rep.* 2014. V. 59. P. 1114-1117.
56. V.J. Manonmoni, G. Bhagavannarayana, G. Ramasamy, S. Meenakshisundaram, M. Amutha. Growth, structure and spectral studies of a novel mixed crystal potassium zinc manganese sulphate. // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. V. 117. P. 9-12.

57. D. Vanitha, S. S. Kumar, S. Athimoolam, S.A. Bahadur. Growth and characterization of $K_2Zn_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ mixed crystal for UV filters. // *Optic.* 2015. V. 126. P. 4553-4556.

58. Франке В. Д., Гликин А. Э., Табунс Э.В., Леонтьева О.А. Равновесия смешанных кристаллов с растворами и их анализ // *Кристаллогенезис и минералогия.* СПб.: Изд. СПбГУ. 2001. С. 108-109.

59. Григорьева М.С., Волошина А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Хаханов С.Н., Шкловер В.Я. Изучение механизмы образования дефектов в бикристаллических композициях $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O / K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, полученных из водных растворов. // *Кристаллография.* 2009. Т. 54. №4. С. 679-687.

60. Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Азимов П.Я. Кристаллизация в системах «твердый раствор - водный раствор»: термодинамика и кинетические эффекты. // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. №2. С. 360-374.

61. Таусон В.Л. О формировании ростовой секториальной неоднородности в изоморфно-смешанных кристаллах. // *Геохимия.* 2005. № 4. С. 454-458.

62. Болховитянов Ю.Б. Контактные явления на стадии установления равновесия между жидкой и твердой фазами применительно к жидкофазной гетероэпитаксии соединений $A^{III}B^{IV}$. // *Материалы электронной техники.* Ч.1. Физико-химические методы синтеза. Новосибирск: Наука, 1983. 216 с (с. 63-82).

63. Bolkhovityanov Yu. B. The peculiarities of isothermal contact of liquid and solid phase during the LPE of A^3B^5 compounds. // *J. Cryst. Growth.* 1981. V. 55. P. 591-598.

64. Yu.B. Bolkhovityanov. The contact phenomena between the liquid phase and the substrate during LPE of A^3B^5 compounds. // *Journal of Crystal Growth.* 1982. V. 57. P. 84—90.

65. Мошкин С. В., Кузьмина М. А., Болдырева О. М., Иванова Т. И. Процессы роста изоморфно-смешанных кристаллов в нестационарных

условиях. 1. Равновесия и квазиравновесия. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1126-1132.

66. Christov C. Thermodynamics of formation of double salts and mixed crystals from aqueous solutions. // J. Chem. Thermodynamics. 2005. V. 37. P. 1036-1060.

67. T. Y. Wu, G. L. Pearson. Phase diagram, crystal growth, and band structure of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. P. 409-415.

68. Гликин А.Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. // СПб.; Изд-во «Журнал «Нева»», 2004. 318 с.

69. Гликин А.Э., Синай М.Ю. Морфолого-генетическая классификация продуктов замещения кристаллов. // ЗВМО. 1991. Вып.1. С. 3-17.

70. Гликин А.Э., Синай М.Ю. Экспериментальное изучение генезиса монокристалльных псевдоморфоз. // ЗВМО. 1983. Вып.6. С. 742-748.

71. Гликин А.Э., Леонтьева О.А. Синай М.Ю. Механизмы обмена изоморфными компонентами между кристаллом и раствором и дефектность вторичных кристаллов. // Журн. структ. хим. 1994. Вып.5. С. 79-84.

72. Гликин А.Э. К теории образования изоморфно-смешанных кристаллов. // ЗВМО. 1995. № 5. С. 125-134.

73. Гликин А.Э. О равновесных переохлажденных растворах в связи с образованием изоморфно-смешанных кристаллов. // ЗВМО. 1996. № 5. С. 103-111.

74. Волошин А.Е., Гликин А.Е., Ковалев С.И., Руднева Е.Б., Синай М.Ю. Явления и механизмы образования смешанных кристаллов на примере системы бифталат калия – бифталат рубидия. // IX Национальная конференция по росту кристаллов. Тез. Докл. М.: ИК РАН, 2000, С. 361.

75. Крючкова Л.Ю., Гликин А.Э., Волошин А.Э., Ковалев С.И. Кинетико-морфологические явления роста и изоморфного замещения смешанных кристаллов в растворах (на примере ряда $(\text{Co},\text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). // ЗВМО, 2002. Вып. 3. С. 62-77.

76. Pina, C.M.; Putnis, C.; Pollok, K.; Glikin, A.; Putnis, A. Replacement reactions in the $\text{KBr}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ system: experiments and modeling. // The 14th

Kongsberg Seminar Spatio-Temporal Patterns in the Earth. Abstracts. Kongsberg, Norway, 7-10 May 2001, p. 31.

77. Putnis, C.; Pina, C.M.; Pollok, K.; Glikin, A. The 11th Annual Goldschmidt Conference. Abstracts. Hot Springs, Virginia, USA, 20–24 May 2001, p. 3555.

78. Voloshin, A.E.; Glikin, A.E.; Kovalev, S.I.; Rudneva, E.B.; Sinai, M.Y. The Mechanisms of Mixed Crystals Formation in KAP-RbAP and KDP-ADP Systems. // The ICCG-13. Abstracts. Kyoto, Japan. 30 July–4 August 2001, p. 481.

79. A.E. Voloshin, S.I. Kovalev, E.B. Rudneva, A.E. Glikin. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions II. Mechanism of interface processes// J. of Crystal Growth. 2004. V. 261. P. 105-117.

80. Voloshin A., Rudneva E., Manomenova V., Vasilyeva N., Kovalev S., Emelchenko G., Masalov V., Zhokhov A. The problem of formation of mixed crystals and high-efficiency $K_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ optical filters. // Crystals. 2019. V. 9. P. 390.

81. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С., Кузнецов В. А., Демьянец Л. Н., Лобачев А. Н. Современная кристаллография, т.3. М: Наука, 1986. 407 с.

82. Фишман Ю.М. Рентгенотопографическое исследование дислокаций, возникающих в кристалле дигидрофосфата калия при росте из раствора. // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып.3. С. 607-611.

83. Фишман Ю. М. Рентгеновское топографическое исследование дефектов и дифракционного контраста в кристаллах группы KH_2PO_4 (KDP). Канд. Дис. М.: НИИ машиноведения, 1972.

84. N. Zaitseva, L. Carman. Rapid growth of KDP – type crystals. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2001. P. 1-118.

85. Klapper H., Fishman Yu. M., Lutsau V.G. Elastic energy and line direction on grown-in dislocation in KDP crystals. // Phys. Stat. sol. (a). 1974. V. 21. P. 115.

86. Волошин А. Э. «Количественная рентгеновская топография и ее применение для анализа слабых неоднородностей состава кристаллов».

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Москва. 2013. 340 с.

87. А.Э. Волошин, Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова. Особенности образования неоднородностей состава кристаллов, выращиваемых из растворов. // Вестник РФФИ. 2014. Т. 82. № 2. С. 29-33.

88. И. Л. Смольский, А.А. Чернов, Ю.Г. Кузнецов, В.Ф. Парвов, В.Н. Рожанский. Визуальная секториальность и ее связь с кинетикой роста кристаллов ADP. // ДАН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 358-361.

89. I.L. Smolsky, A.E. Voloshin, N.P. Zaitseva et. al. X-ray topographic study of striation formation in layer growth of crystals from solutions. // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A. 1999. V. 357. № 1761. P. 2631-2649.

90. Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О. О связи секториальности изоморфно-смешанных кристаллов с их составом и скоростью роста. // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2008. Сер. 7. Вып. 4. С. 3-11.

91. Штукенберг А.Г., «Формирование пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов при кристаллизации твердых растворов». Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Санкт-Петербург. 2009. 367 с

92. Хаимов-Мальков В.Я. // Условия роста кристаллов, соприкасающихся с макропрепятствиями. // Рост кристаллов. Т. 2. М.: Изд. АН СССР, 1959. С. 26-39.

93. Хаимов-Мальков В.Я., Жмурова З.И., Багдасаров Х.С., Акулёнок Е.М. К вопросу о секториальном росте кристаллов. // Кристаллография. 1962. Т.7. № 3. С. 437-441.

94. Хаимов-Мальков В.Я. К термодинамике кристаллизационного давления. // Рост кристаллов. Т. 2. М.: Изд. АН СССР, 1959. С. 5-16.

95. Клия М.О., Соколова И.Г. Захват растущим кристаллом капель эмульсии при кристаллизации из растворов. // Кристаллография. 1958. Т. 3. Вып. 2. С.219-224.

96. Федоров О.П. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1990. Т. 18. С. 197.
97. Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова, А.Э. Волошин, А.А. Каминский, А.Б. Васильев, Б.В. Мчедлишвили, В.С. Балицкий. Рост кристаллов KDP в присутствии механических примесей. // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 150-157.
98. Григорьева М.С., Волошина А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Хаханов С.Н., Шкловер В.Я. Изучение механизмов образования дефектов в бикристаллических композициях $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O / K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, полученных из водных растворов. // Кристаллография. 2009. Т. 54. №4. С. 679-687.
99. В.В. Гребенев, М.С. Григорьева, А.Э. Волошин. Образование включений раствора в бикристаллах сульфатов калия-кобальта/калия-никеля и аммония-кобальта/аммония-никеля. // Кристаллография. 2010. Т. 5. № 55. С. 940-944.
100. А.Е. Glikin, S.I. Kovalev, E.B. Rudneva, L.Yu. Kryuchkova, A.E. Voloshin. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions. I. General concept on the example of the system $KHC_8H_4O_4 - RbHC_8H_4O_4 - H_2O$ // J. of Crystal Growth. 2003. V. 255. P. 150-162.
101. Ройтбурд А.Л. Теория формирования гетерофазной структуры при фазовых превращениях в твердом состоянии. // УФН. 1974. Т. 113. Вып. 1. С. 69-104.
102. Штернберг А.А. О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесями (гетерометрия). // Кристаллография. 1962. Т. 7. Вып. 1. С. 114-120.
103. Акустические кристаллы по ред. Шаскольской М.П. // М.: Наука, 1982. 632 с.
104. Руднева Е. Б., Маноменова В. Л., Колдаева М. В., Сорокина Н. И., Волошин А. Э., Гребенев В. В., Верин И. А., Лясникова М. С., Масалов В. М., Жохов А. А., Емельченко Г.А. Аномалии свойств в ряду смешанных кристаллов $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 937-948.

105. Руднева Е. Б., Маноменова В. Л., Сорокина Н. И., Верин И. А., Гребенев В. В., Лясникова М. С., Колдаева М. В., Волошин А. Э., Масалов В. М., Жохов А. А., Емельченко Г.А. О причинах аномалий свойств в ряду смешанных кристаллов $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. Вып. 12. С. 815-820.
106. Крючкова Л.Ю., Гликина А.Э. Вариации механизма монокристалльного изоморфного синтеза. // Федоровская сессия 2010. Материалы конференции. СПб. 2010. С.111-113.
107. Glikin A.E. Phase relations of mixed crystals with solutions. // Abstracts of Proc. 18th BIWIC. International Workshop on Industrial Crystallization, Delft, the Netherlands, 2011. P. 233-238.
108. Kryuchkova L.Yu., Sinai M.Yu., Glikin A.E. Compositional distribution of isomorphic crystals during spontaneous crystallization. // Acta Crystallographica. 2011. V.67. P. 469.
109. А.Э. Гликин, Л.Ю. Крючкова, Ю.В. Плоткина, Н.В. Таратин. Микромозаичное распределение компонентов и особенности генезиса смешанных кристаллов в растворах. // Доклады академии наук. 2010. Т. 433. № 1. С. 85.
110. A. A. Zhokhov, V. M. Masalov, V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, N. A. Vasilyeva, A. E. Voloshin, G. A. Emelchenko. The growth of KNSH/KCSH bicrystals from aqueous solution at a constant temperature difference. // Journal of Crystal Growth. 2018. 503. P. 45-50.
111. 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.
112. 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.
113. 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.

114. Петров Т. Г., Пунин Ю. О., Трейвус Е. Б., Франке В. Д., Артамонова О. И., Гликин А. Э., Николаева В. П. Микроскопический метод изучения фазовых равновесий и кристаллизации // Массовая кристаллизация. Вып. 1. М.: ИРЕА, 1975. С. 9-17
115. CrysAlisCCD CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42, release 29-05-2009 CrysAlis171.
116. V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus. Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
117. P.J. Becker, P. Coppens. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General formalism for primary and secondary extinction and their applications to spherical crystals. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129-147.
118. Tanner В.К. X-ray diffraction topography. // Pergamon Press, Oxford, UK, 1976. 174 p
119. Рашкович Л. Н., Шустин О. А. Новые оптические интерференционные методы исследования кинетики кристаллизации в растворе. // УФН. 1987. Т. 151. С. 529-535.
120. Рашкович Л.Н. Физика кристаллизации. // М.: Научный мир, 2015. 101 с.
121. Бартон У.К., Кабрера Н, Франк Ф. Ч. Элементарные процессы роста кристаллов. // М.: Изд-во иностр. лит., 1959. С. 11.
122. Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. // Л.: Химия, 1972. 248 с
123. W.A. Tiller, K.A. Jackson, J. W. Rutter, B. Chalmers. The Redistribution of solute atoms during the solidification of metals // Acta. Metallurgica. V. 1. 1953. P. 428-437.
124. J.A. Burton, R.C. Prim, W.P. Slichter. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. // The Journal of Chemical Physics. 1953. V. 21. № 11. P. 1987-1991

125. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. // М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. 700 с.

126. Волошин А.Э. Исследование начального переходного режима в одномерных моделях распределения примеси при кристаллизации расплава в присутствии конвекции // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 942-951.

127. Колдаева М. В., Руднева Е. Б., Маноменова В. Л., Волошин А. Э., Масалов В. М., Жохов А. А., Емельченко Г.А. Исследование трещиностойкости кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в зависимости от направления и скорости роста // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 919-924

128. Е. Б. Руднева, В. Л. Маноменова, А. Э. Волошин. Исследование кристаллов KCSH, выращенных ускоренным методом из водных растворов. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 963–966.

129. В.В. Гребенев, С.И. Ковалев, А.Э. Волошин, В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, Д.А. Воронцов, Н.А. Васильева, В.М. Масалов, А.А. Жохов, Г.А. Емельченко. Интерферометрическое исследование кинетики роста кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 994–1003.

130. White, F.M. Viscous Fluid Flow. // McGraw-Hill, Inc.: New York, 1974. 614 p.

131. L.N. Rashkovich. KDP-family single crystals. // N.Y., Bristol: Adam Hilger, 1991. 200 p.

132. A. C. F. Ribeiro, V. M. M. Lobo, J. J. S. Natividade. Diffusion coefficients in aqueous solutions of cobalt chloride at 298.15 K. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 539-541.

133. A.C.F. Ribeiro, L.V.M.M. Verissimo, J.C.S. Gomes, C.I.A.V. Santos, M.C.F. Barros, V.M.M. Lobo, A.J.F.N. Sobral, M.A. Estes, D.G. Leaist. Mutual diffusion coefficients in systems containing the nickel ion. // Comptes Rendus Mecanique. 2013. V. 341. P. 417–420.

134. Launder B.E., Spalding D.B. Lectures in Mathematical Models of Turbulence. // London: Academic Press, 1972. 169 p.
135. Ansys CFD // Lisence of IPMech RAS. 659778-23-Aug-2011.
136. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. // Москва: Издательство стандартов, 1977. 34 с.
137. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marsball D.B. Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64, P. 533–538.
138. Gong J., Wang J., Guan Z. Indentation toughness of ceramics: A modified approach. // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 865-869.
139. A. A. Zhokhov, V. M. Masalov, E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, N. A. Vasilyeva, N. S. Sukhinina, A. E. Voloshin, G. A. Emelchenko. Growth of mixed $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals for large supercooling without spontaneous crystallization in solution. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 1. 016202.

СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ ВАСИЛЬЕВОЙ Н.А. ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи

1. Н. А. Васильева, М. С. Григорьева, В. В. Гребенев, А. Э. Волошин. Выращивание и некоторые свойства смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. - 2013. - Т. 58, № 4. - С. 630-634.
2. М.С. Григорьева, Н.А. Васильева, В.В. Артемов, А.Э. Волошин. Мозаичная микронеоднородность в кристаллах твердых растворов $(Co,Ni)K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. – 2014. - Т. 59, № 2. - С. 316-323.
3. Н. А. Васильева, Н. И. Сорокина, А. М. Антипин, И. А. Верин, А. Э. Волошин. Трансформация структуры в ряду смешанных монокристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – Т. 102, вып. 7. - С. 502 – 506.
4. Н. А. Васильева, Д. С. Нуждин, М. А. Фаддеев, В. В. Гребенев, В. А. Лыков, А. Э. Волошин. Элементный анализ состава смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, вып. 2. – С. 306-310.
5. Н. А. Васильева, Н. И. Сорокина, А. М. Антипин, И. А. Верин, А. Э. Волошин. Рост и структура монокристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, вып. 1. – С. 16-23.
6. Д. А. Воронцов, А. Э. Волошин, В. В. Гребенев, Н. А. Васильева, Е. Л. Ким, В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, В. М. Масалов, А. А. Жохов, Г. А. Емельченко. Рост граней смешанных кристаллов $K_2Co_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. – 2017. – Т. 62, № 6. – С. 986–993.
7. V. M. Masalov, N. A. Vasilyeva, V. L. Manomenova, A. A. Zhokhov, E. B. Rudneva, A. E. Voloshin, G. A. Emelchenko. Growth of mixed $K_2(Ni,Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals under stationary conditions of supercooling and forced convection of the aqueous solution // J. Cryst. Growth. - 2017. - V. 475. - P. 21-25.
8. A. E. Voloshin, V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, N. A. Vasilyeva, V. M.

Masalov, A. A. Zhokhov, G. A. Emelchenko. Growth of high-perfect mixed $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals for fabrication of high-efficiency UV optical filters // *Journal of Crystal Growth*. – 2018. – V. 500. – P. 98-103.

9. Н. А. Васильева, Е. Б. Руднева, В. Л. Маноменова, Ю. В. Григорьев, В. М. Масалов, А. А. Жохов, Г. А. Емельченко, А. Э. Волошин. Исследование радиальной неоднородности и мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах KCNSH // *Кристаллография*. - 2019. - Т. 64, вып. 5. - С. 812–817.

10. A. Voloshin, E. Rudneva, V. Manomenova, N. Vasilyeva, S. Kovalev, G. Emelchenko, V. Masalov, A. Zhokhov. The Problem of Formation of Mixed Crystals and High-Efficiency $K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Optical Filters // *Crystals*. – 2019. – V. 9, № 8. – P. 390.

11. V. V. Grebenev, M. S. Lyasnikova, S. I. Kovalyov, N. A. Vasilyeva, E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, A. E. Voloshin. Interferometric Study of the Stability of $K_2Co_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) Mixed Crystal Faces Depending on the Composition and Flow Velocity of the Solution // *Crystals*. – 2020. – V. 10. – P.1112.

12. A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub, N. A. Vasilyeva, A. E. Voloshin. Hydrodynamics and Mass Transfer during the Solution Growth of the $K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Mixed Crystals in the Shapers // *Crystals*. – 2020. – V. 10. – P. 982.

13. Vasilyeva, N.; Rudneva, E.; Manomenova, V.; Grigoriev, Y.; Voloshin, A. The Influence of Supercooling and Hydrodynamics on the Mosaic and Radial Inhomogeneity of $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Mixed Crystal // *Crystals*. – 2021. - V. 11(11). – P. 1368.

14. N. A. Vasilyeva, E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, M. V. Koldaeva, A. E. Voloshin. Influence of Growth Conditions on Mechanical Properties of $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Crystals // *Crystals*. 2021. V. 11(12). P. 1550.

Тезисы докладов

1. Н. А. Васильева, М. С. Григорьева, В. В. Гребенев, А. Э. Волошин, В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева. Получение и некоторые свойства смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Конференция стран СНГ по росту кристаллов (РК СНГ-2012). - Харьков, Украина, 1-5 октября 2012. - Тезисы докладов. 2012. с. 26.

2. M.S. Grigorieva, N.A. Vasilyeva, V.V. Grebenev, A.E. Voloshin. Study of formation processes of mixed crystals in the system $(Co,Ni)K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ by the example of solid solutions and epitaxial structures // Abstracts of the III International Conference "Crystallogenesi and mineralogy" (September 27 – October 1, 2013). Novosibirsk, 2013. - p. 75-76 (353 p.).

3. Н.А. Васильева, М.С. Григорьева, В.В. Гребенев, А.Э. Волошин. Изучение структуры смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики. Сборник материалов и программа Шестого международного научного семинара и Четвертой международной молодежной научной школы-семинара (19-27 августа 2013). - Великий Новгород, 2013, - с. 43-45 (258 с.).

4. N. A. Vasilyeva, M. S. Grigorieva, A. M. Antipin, N. I. Sorokina, A. E. Voloshin. Growth and structure of $K_2Co_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ mixed single crystals // Electronic materials of 23 rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. – Montreal, Quebec, Canada, August 5-12, 2014. – On-line supplement of Acta Crystallographica – 2014. – V. A70 - P. 1029.

5. Д. С. Нуждин, Н. А. Васильева, А. Э. Волошин, В. А. Лыков, М. А. Фаддеев. Исследование состава кристаллов смешанных сульфосолей Туттона // XXXIII научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова. - Нижний Новгород, 16-17 декабря 2014. – с. 117-119 (144 с.).

6. Н.А. Васильева, Н.И. Сорокина, А.М. Антипин, И.А. Верин, А.Э. Волошин. Рентгеноструктурные исследования кристаллов

$K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // XXXIII научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова (Нижний Новгород, 16-17 декабря 2014).

7. Васильева Н.А., Григорьева М.С., Гребенев В.В., Нуждин Д.С., Волошин А.Э. особенности образования смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ из водных растворов. // Сборник тезисов XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». – Иваново, 29 июня – 3 июля 2015. – с. 276 (308 с.).

8. Н. А. Васильева, М. С. Григорьева, В. В. Гребенев, Д. С. Нуждин, А. Э. Волошин. Комплексное исследование смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Сборник материалов Седьмого международного научного семинара и Пятой международной молодежной научной школы-семинара «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики» (Великий Новгород, 24 - 29 августа 2015) / Великий Новгород, 2015. с. 50-52 (260 с.).

9. N. A. Vasilyeva, M. S. Grigorieva, A. E. Voloshin. Crystal growth and crystal properties studying in the system $K_2(Ni,Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. // The 18th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy, ICCGE-18: Technical digest (Japan, Nagoya, 7-12 August 2016). — Nagoya, 2016, — p. 45-46 (281 p.)

10. Н. А. Васильева, М. С. Григорьева, В. В. Гребенев, А. М. Антипин, Н. И. Сорокина, Д. С. Нуждин, А. Э. Волошин. Особенности роста и свойства кристаллов в системе $K_2(Ni,Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Первый Кристаллографический конгресс. "От конвергенции наук к природоподобным технологиям": сборник тезисов (Москва, ВДНХ, 21-26 ноября 2016). — Москва, 2016, —с. 60 (452 с.).

11. Н. А. Васильева, Е. Б. Руднева, В. Л. Маноменова, В. М. Масалов, А. А. Жохов, Г. А. Емельченко, А. Э. Волошин Рост профилированных смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кластер конференций 2018. X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». Тезисы докладов. Суздаль, 1-6 июля 2018 г. – 2018. –С. 275.

12. Н. А. Васильева, Е. Б. Руднева, В. Л. Маноменова, В. М. Масалов, А. А. Жохов, Г. А. Емельченко, А. Э. Волошин. Рост смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ высокого структурного качества для УФ-оптики // Тезисы докладов Восьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». – Москва, 5-8 ноября 2019. – 2019. – С. 67 (237 с.). DOI: 10.26201/ISSP.2019.45.557/Def.Mater.46

13. E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, M. V. Koldaeva, N. I. Sorokina, A. E. Voloshin, V. V. Grebenev, I. A. Verin, M. S. Lyasnikova, N. A. Vasilyeva, V. M. Masalov, A. A. Zhokhov, G. A. Emelchenko. Anomalies of properties in KCNSH mixed crystals // Book of Abstracts International conference mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films (MGCTF'19). – Saint Petersburg, 1-5 July 2019. - С. 66 (240 с.).

14. N. A. Vasilyeva, E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, V. M. Masalov, A. A. Zhokhov, G. A. Emelchenko, A. E. Voloshin. Growth of high-perfect mixed cobalt nickel potassium sulfate hexahydrate crystals by the temperature difference technique with continuous solution feeding // Book of Abstracts International conference mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films (MGCTF'19). – Saint Petersburg, 1-5 July 2019. - С. 83 (240 с.).

15. A. E. Voloshin, E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, N. A. Vasilyeva, S. I. Kovalev, M. S. Grigorieva, G. A. Emelchenko, V. M. Masalov, A. A. Zhokhov. The problem of growing mixed crystals and high-efficiency $K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ optical filters // Book of Abstracts International conference mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films (MGCTF'19). – Saint Petersburg, 1-5 July 2019. - С. 84 (240 с.).

16. Н. А. Васильева, Е. Б. Руднева, В. Л. Маноменова, Ю. В. Григорьев, М. В. Колдаева, А. Э. Волошин. Рост смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ методом температурного перепада. Взаимосвязь условий роста и структурного совершенства кристаллов. // VIII

Международная конференция с элементами научной школы для молодёжи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Сборник тезисов. Суздаль, 5- 9 октября 2020, г. – 2020.-С.271 (381 с.)

17. Васильева Н.А, Гребенев В.В., Лясникова М.С., Ковалев С.И., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э. Интерферометрические исследования обменных процессов при росте смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. // Кластер конференций 2021. XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». Тезисы докладов. Иваново, 20-24 сентября 2021 г. – 2021. –С. 150.

Патент

1. А.Э. Волошин, М.С. Григорьева, Н.А. Васильева. Способ выращивания смешанных кристаллов сульфата кобальта-никеля-калия для оптических фильтров ультрафиолетового диапазона. Патент на изобретение RU 2547739 С1 от 24.09.2013.