

На правах рукописи

**Маноменова Вера Львовна**

**РОСТ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ  
ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ СУЛЬФАТОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА**

Специальность 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

Научный руководитель: Волошин Алексей Эдуардович,  
кандидат физико-математических наук,  
зам. директора, ИК РАН

Официальные оппоненты: Писаревский Юрий Владимирович,  
доктор физико-математических наук,  
и.о. зав. отделом, ИК РАН

Федоров Павел Павлович,  
профессор, доктор химических наук,  
зав. лабораторией, Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки Института общей  
физики им. А.М. Прохорова Российской академии  
наук

Ведущая организация: Московский государственный университет тонких  
химических технологий им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «15» октября 2013 года в 13 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, по адресу: 119333, Москва, Ленинский проспект, 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИК РАН

Автореферат разослан: «  » сентября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
кандидат физико-математических наук



В.М. Каневский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Важной особенностью спектрального диапазона длин волн 200÷300 нм является то, что излучение Солнца в этой области практически полностью поглощается озоновым слоем Земли. Поэтому использование данной «солнечно-слепой» области спектра (при подавлении излучения в других диапазонах видимой и УФ областей) дает уникальную возможность создания нового класса высокочувствительных приборов дистанционного анализа и диагностики за счет практически нулевого уровня фоновых шумовых помех. Это позволяет достигать чрезвычайно высоких значений коэффициента усиления, обеспечивая исключительную чувствительность регистрирующей аппаратуры. Данная технология, получившая название солнечно-слепой, в настоящий момент интенсивно развивается в мире (главным образом в США, Израиле, ЮАР и Великобритании).

Типичными объектами наблюдения приборов солнечно-слепой технологии являются электрический разряд и пламя, поскольку именно они имеют заметную составляющую излучения в интервале 250÷280 нм. Этим определяется и круг применений приборов: они используются для дистанционной инспекции линий электропередачи, экологического мониторинга земных и водных пространств, анализа загрязнений углеводородного сырья, диагностики онкологических заболеваний, в системах защиты техники и опасных производств от террористических атак и др.

Принципиально необходимым элементом таких устройств является эффективный зонный фильтр, прозрачный в области 200÷300 нм и непрозрачный в других диапазонах. Ранее в качестве УФ фильтров наиболее часто использовались фильтры на основе стекол. К недостаткам этих фильтров относится пропускание на длинах волн от 300 до 500 нм и от 700 до 1500 нм, а также размытые края полос пропускания, что существенно снижает их эффективность при применении в приборах солнечно-слепой технологии.

В настоящее время основными материалами для солнечно-слепых фильтров являются кристаллы  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, запатентованные в США и КНР. Спектральные характеристики этих кристаллов близки, так как обусловлены, главным образом, свойствами комплекса [Ni·6H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>. При этом, однако, температура начала разложения (дегидратации) этих кристаллов не превышает +100 °С, поэтому повышение термической устойчивости материалов для солнечно-слепых фильтров имеет особую важность.

Основанием для начала данной работы явилась необходимость создания элементной базы для отечественных приборов солнечно-слепой технологии.

**Целью данной работы** являлось создание кристаллических материалов на основе простых и сложных сульфатов переходных металлов с высоким коэффициентом пропускания в интервале длин волн 240÷290 нм и низким в видимой области спектра, в том числе обладающих повышенной термической устойчивостью, для высокоэффективных оптических фильтров УФ диапазона.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить **следующие задачи:**

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

- проанализировать имеющиеся литературные данные о фазовых диаграммах:  $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , изучить условия фазовых равновесий в выбранных интервалах температур и составов, исследовать свойства растворов, влияющие на процесс кристаллизации;

- разработать методики синтеза исходных соединений:  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и выращивания кристаллов из их растворов, а также кристалла  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; получить образцы кристаллов, исследовать их структуру, оптические свойства и термическую устойчивость;

- по совокупности критериев технологичности, эффективности и термической устойчивости из ряда соединений  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , выбрать кристаллы, перспективные для создания оптических фильтров УФ диапазона и применения в приборах солнечно-слепой технологии;

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

### **Научная новизна работы**

1. Впервые определены условия (составы и режимы предкристаллизационной подготовки растворов, интервалы и скорости снижения температуры, значения начального пересыщения, скорости перемешивания), позволяющие выращивать кристаллы  $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  высокого структурного совершенства и с высоким коэффициентом оптического пропускания в солнечно-слепой области спектра. Впервые установлены темпе-

ратурные зависимости плотности водных растворов  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и растворимости  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

2. Уточнена кристаллическая структура  $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Установлена связь термической устойчивости кристаллов семейства никелевых и кобальтовых солей Туттона со степенью искажения октаэдра  $\text{Me}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Ni}, \text{Co}$ ), определяемой расстоянием от катиона  $\text{Me}^{2+}$  до двух наиболее удаленных молекул воды.

3. Впервые установлены общие характеристики реальной структуры кристаллов  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :

- слабо выраженные секториальная, вицинально-секториальная и зонарная неоднородности;
- плотность дислокаций  $\sim 10^2 \text{ см}^{-2}$ ;
- отсутствие блоков и двойников.

4. Впервые определены следующие физические зависимости и свойства:

- оптические спектры пропускания кристаллов  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в интервале длин волн 200÷3000 нм;

- относительная термическая устойчивость кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;

- значения микротвердости и характер разрушения кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;

- значения коэффициентов термического расширения кристалла  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;

- зависимость пропускания кристаллов  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в УФ диапазоне от pH ростового раствора;

- зависимость пропускания кристалла  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в УФ диапазоне от содержания в нем примесей.

5. Впервые показана возможность эффективного применения кристалла  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в качестве оптического фильтра в составе солнечно-слепого объектива.

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

Применение разработанных технологий выращивания новых кристаллов и созданных на их основе солнечно-слепых оптических фильтров на порядок

(с  $2 \times 10^{-16}$  Вт/см<sup>2</sup> до  $2 \times 10^{-17}$  Вт/см<sup>2</sup>) повысило чувствительность приборов, что впервые дало возможность при дистанционной диагностике слабо излучающих объектов определять их частотные характеристики, траекторию и скорость движения в реальном времени.

Оптические фильтры из кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и солнечно-слепые объективы внедрены в производство УФ детектора «Корона» в ЗАО НТЦ «Реагент».

**Личный вклад автора.** При личном участии автора выполнены следующие этапы работы:

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

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

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

- исследование связи структурных особенностей кристаллов рядов Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Me<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me – K, Rb, Cs) со значениями начальной температуры дегидратации;

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

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

### **Основные положения, выносимые на защиту**

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

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

- определение условий кристаллизации соединений  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs) и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на основе анализа

фазовых диаграмм, измерений температурных зависимостей растворимости и плотности растворов, изучения влияния пересыщения, рН растворов и содержания примесей на структурное совершенство кристаллов;

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

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

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

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

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

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

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

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

- выбор условий выращивания кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O с размерами не менее 95×115×40 мм<sup>3</sup> и максимальным пропусканием в интервале длин волн 240÷280 нм не ниже 0,85 см<sup>-1</sup>;

- эффективность и способы применения оптических фильтров из кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в составе солнечно-слепых объективов.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на XI Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2004 г.; XX Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Italy, Florence, 2005; II Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия», Санкт-Петербург, 2007 г.; XIII Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2008 г.; Международном минералогическом семинаре «Минералогическая интервенция в микро- и наномир», Сыктывкар, 2009 г.; III International

Conference «Crystal materials 2010», Ukraine, Kharkov, 2010; XIV Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2010 г.; Конференции стран СНГ по росту кристаллов, Украина, Харьков, 2012 г.; Конкурсе научных работ ИК РАН, 2011 г. (премия им. Б.К. Вайнштейна).

**Публикации.** Основные результаты опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, 13 тезисах конференций и 5 патентах. Список публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и 3 приложений. Общий объем работы 200 страниц. Диссертация содержит 80 рисунков и 30 таблиц. Список цитируемой литературы включает 104 наименования.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** показана актуальность темы, сформулированы задачи диссертации, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор литературных данных.

В первом параграфе проводится анализ спектральных характеристик простых и сложных сульфатов переходных металлов в интервале 250÷1300 нм и определяются соединения, пригодные для создания зонных фильтров УФ диапазона:  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O ( $\alpha$ -NSH), K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (KNSH) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (ANSH), а также соединения, перспективные для поиска новых материалов, используемых в качестве оптических элементов приборов солнечно-слепой технологии: Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (RNSH) и Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (CNSH), относящиеся к никелевому ряду солей Туттона, и представитель кобальтового ряда солей Туттона K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (KCSH).

Второй параграф посвящен обзору литературных данных о кристалле  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Проведен анализ фазовых диаграмм систем NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O и NiSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. Дано описание кристаллической структуры  $\alpha$ -NSH, его оптических свойств, приведен обзор термогравиметрических исследований. Проанализированы сведения о выращивании этого кристалла.

В третьем параграфе приведены литературные данные о кристаллах никелевого и кобальтового семейств солей Туттона – Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Me<sup>II</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (Me<sup>I</sup> – K, NH<sub>4</sub>, Rb, Cs; Me<sup>II</sup> – Ni, Co). Рассмотрены фазовые диаграммы систем Me<sup>I</sup><sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Me<sup>II</sup>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (где Me<sup>I</sup> – K, NH<sub>4</sub>, Rb; Me<sup>II</sup> – Ni, Co), проанализированы данные о растворимости двойных солей в воде, описаны их кристаллические структуры, оптические свойства, приведены результаты исследований термостабиль-

ности кристаллов. Дается обзор публикаций о росте кристаллов.

Сформулированы выводы к главе 1 и основные задачи диссертации.

Во **второй главе** описаны методики проведения экспериментов.

В первом параграфе приведены методики исследования водных растворов солей, в том числе исследования температурной зависимости растворимости, атомно-эмиссионный метод исследования состава растворителя, методики определения плотности и пересыщения растворов.

Второй параграф посвящен описанию методик выращивания кристаллов из водных растворов.

В третьем параграфе описаны методики исследования кристаллических образцов, в том числе проведения термоаналитических и дилатометрических исследований, спектрофотометрических измерений, методики проекционной рентгеновской топографии по Лангу и рентгеноструктурного анализа кристаллов, искровой масс-спектрометрии и исследования микротвердости.

**Третья глава** посвящена изучению некоторых свойств водных растворов  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , никелевых и кобальтовых солей Туттона, а также разработке методик выращивания кристаллов.

В первом параграфе описаны способы приготовления кристаллизационных растворов.

Во втором параграфе для всех исследуемых соединений уточнялись температурные зависимости растворимости солей, необходимые для управления процессом роста монокристаллов из водных растворов. Были изучены поли-термы растворимости  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в водном растворе с серной кислотой (1) и без нее (2) в температурном интервале  $+22 \div +52$  °С:

$$c = (22,328 \pm 0,212) + (0,456 \pm 0,006) \times T, \quad (1)$$

$$c = (45,262 \pm 0,448) + (0,116 \pm 0,025) \times T + (0,0024 \pm 3 \times 10^{-4}) \times T^2, \quad (2)$$

где  $T$  – температура насыщения раствора, °С,

$c$  – равновесная концентрация соли, масс. %.

Полученные зависимости позволяют сделать вывод, что при выращивании в одном и том же температурном интервале масса кристалла  $\alpha\text{-NSH}$ , полученного из раствора с серной кислотой, будет в 1,5 раза больше массы кристалла, выращенного из раствора, не содержащего серную кислоту.

Растворимость соли  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  была исследована в температурном интервале  $+25 \div +45$  °С:

$$c = (8,3 \pm 0,6) + (0,423 \pm 0,013) \times T. \quad (3)$$

Температурные зависимости растворимости солей  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде были исследованы в температурных интервалах от +25 до +55 °С (табл. 1).

**Таблица 1.** Температурные зависимости растворимости никелевых солей Туттона для  $T = +25 \div +55$  °С

Соединение	$c = f(T)$ , масс. %	Примечание
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(2,6 \pm 0,2) + (0,277 \pm 0,006) \times T$	уточнена
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(0,340 \pm 0,003) \times T \pm 0,1$	
$\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(-0,5 \pm 0,2) + (0,267 \pm 0,004) \times T$	
$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(10,7 \pm 0,2) + (0,575 \pm 0,013) \times T$	исследована впервые

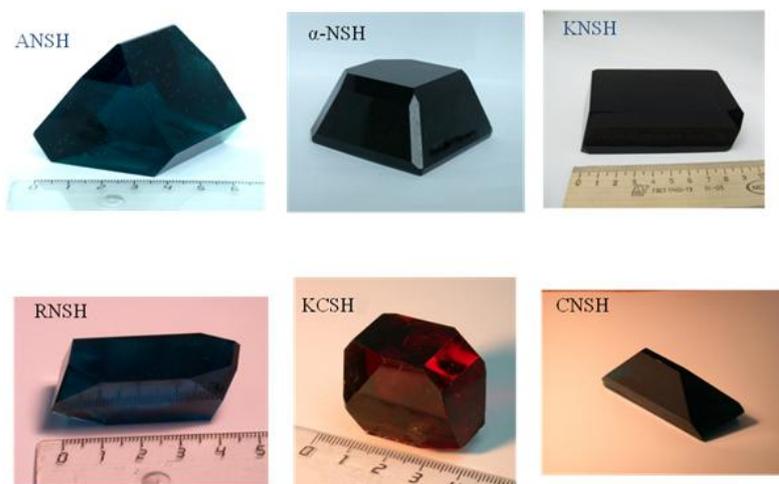
Благодаря высоким значениям растворимости  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  технологически наиболее выгодным является выращивание кристаллов из водных растворов именно этих солей.

Третий параграф посвящен исследованию зависимости плотности насыщенных водных растворов солей от температуры раствора и концентрации соли, что необходимо при расчете пересыщения в процессе роста кристаллов.

В четвертом параграфе описана разработка методик выращивания кристаллов. Были получены монокристаллы  $\alpha$ -NSH, ANSH, KNSH, RNSH, CNSH и KCSH, причем крупные кристаллы KCSH, RNSH и CNSH размерами до  $35 \times 50 \times 25$ ,  $25 \times 30 \times 20$  и  $35 \times 30 \times 15$  мм<sup>3</sup> соответственно, оптического качества были выращены впервые (рис. 1). Размеры и структурное совершенство полученных монокристаллов позволили провести дальнейшие исследования ряда их свойств, являющихся функциональными для УФ фильтров в приборах солнечно-слепой технологии.

В четвертой главе приведены результаты исследований некоторых физических свойств выращенных кристаллов  $\alpha$ - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , никелевых и кобальтовой солей Туттона.

В первом параграфе описаны результаты исследования оптических спектров пропускания кристаллов в интервале длин волн



**Рис. 1.** Выращенные кристаллы  $\alpha$ -NSH,  $\text{Me}^I_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

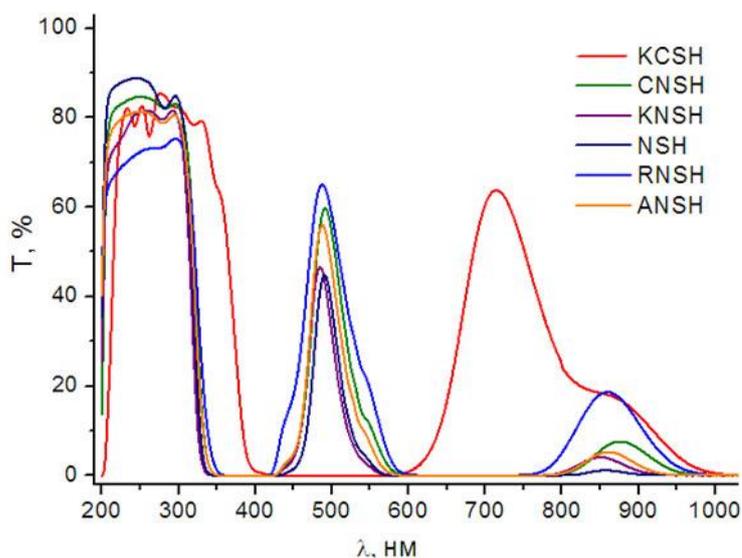
200÷3000 нм. В диапазоне 200÷1200 нм спектральные характеристики исследованных никелевых сульфатов  $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}^{\text{I}} - \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) имеют общий вид, обусловленный наличием в структуре этих кристаллов шестиводного никелевого комплекса. Для них характерны три области прозрачности: в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК областях спектра. Частотные диапазоны пропускания и положения максимумов у всех исследованных кристаллов близки. Также близки значения интенсивностей пиков пропускания в области ближнего ультрафиолета, при этом в видимой области кристалл  $\alpha\text{-NSH}$  обладает минимальным пропусканием.

Кристалл  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (KCSH) в интервале длин волн 200÷1200 нм обладает полосчатым спектром: первая полоса пропускания 200÷450 нм, вторая – 560÷1150 нм. При этом максимальное пропускание образцов KCSH в УФ области не уступает кристаллам сульфатов никелевого семейства. Характер спектра поглощения кристалла KCSH в интервале 200÷1200 нм определяется наличием комплекса  $[\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ , поскольку выявленные полосы поглощения KCSH соответствуют переходам  ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{P})$  (~540 нм) и  ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2\text{g}}$  (~1200 нм), присущим данному комплексу [1].

Исследование спектральных характеристик кристаллов в интервале длин волн 1200÷3000 нм показало, что единственным кристаллом, непрозрачным в данном диапазоне, является  $\alpha\text{-NSH}$ .

Характер спектров пропускания (рис. 2) позволяет использовать все исследованные кристаллы в качестве фильтров в УФ области спектра. Лучшими оптическими свойствами обладает кристалл  $\alpha\text{-NSH}$ , имеющий самое высокое пропускание в УФ области и низкое в видимой и ближней ИК областях.

Во втором параграфе приводятся результаты термogravиметрических исследований  $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и



**Рис. 2.** Спектры пропускания кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (табл. 2). Для кристаллов  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  исследования термической устойчивости выполнены впервые.

**Таблица 2.** Значения температуры начала дегидратации\*

Результаты термогравиметрических исследований показали, что в зависимости от скорости нагрева и состояния образ-

Скорость нагрева, К/мин	Температура начала дегидратации, °С					
	KNSH	RNSH	CNSH	ANSH	KCoSH	$\alpha$ -NSH
5,0**	+62	+76	+73	+62	+59	+54
5,0***	+100	+109	+107	+97	+86	+79
0,12***	+48	+66	+62	+48	+47	+42

\* – измерения проводились при атмосферном давлении в токе аргона,

\*\* – поликристалл, средний размер зерна – 5 мкм, \*\*\* – монокристалл

цов абсолютные значения температуры начала дегидратации меняются, однако соотношения между ними остаются постоянными:  $\alpha$ -NSH и KCSH заметно уступают кристаллам никелевых солей Гуттона в термостабильности, при этом внутри никелевого ряда двойных солей выявлено немонокотное изменение температуры начала дегидратации от радиуса щелочного катиона.

Поскольку абсолютные значения температуры дегидратации сильно зависят от условий проведения экспериментов, имеет смысл характеристика лишь относительной температурной устойчивости кристаллов. При этом необходимо проводить исследования при одних и тех же условиях. Скорость нагрева 5 К/мин достаточна для оценки термостабильности поликристаллических образцов, таким образом исключается влияние на результат геометрической формы образцов и морфологии их поверхности.

Третий параграф посвящен исследованиям анизотропии микротвердости кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O методом микроиндентирования.

Значения микротвердости для плоскости (001) кристалла  $\alpha$ -NSH с хорошей точностью совпали для кристаллов, выращенных из раство-

**Таблица 3** Значения микротвердости по Виккерсу и средние длины трещин для сколов по спайности (001) кристаллов  $\alpha$ -NSH (нагрузка  $P = 15,88$  г)

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

ров разного состава – с кислотой и без (табл. 3). Средняя длина трещин для кристаллов, выращенных из растворов без кислоты, оказалась на 12 % больше.

Значения микротвердости по Виккерсу плоскостей (010) и (001) кристалла ANSH различны:  $1000 \pm 100$  и  $1370 \pm 100$  МПа (при нагрузке  $P = 20$  г) соответственно. Это свидетельствует о наличии в этом кристалле анизотропии второго рода с коэффициентом анизотропии  $k_2 = 1,4$ . На плоскости (010) кристалла ANSH обнаружена анизотропия твердости первого рода ( $k_1 = 1,5$ ).

Характер разрушения плоскостей (100), (010), (001) кристалла ANSH при индентировании сферическим индентором показал, что плоскости {010} и {201} являются плоскостями вторичной спайности. По литературным данным только плоскость {201} является плоскостью вторичной спайности в этом кристалле [2].

Значения микротвердости по Виккерсу плоскостей (100), (010) (при двух ориентациях индентора), (001) кристалла CNSH ( $P = 20$  г) составили  $870 \pm 100$ ,  $1000 \pm 100$ ,  $800 \pm 100$ ,  $1140 \pm 100$  МПа соответственно. Разная твердость на разных гранях, так же как у ANSH, свидетельствует о наличии анизотропии микротвердости второго рода с коэффициентом анизотропии не менее  $k_2 = 1,4$ . Плоскость (010) не является в CNSH плоскостью спайности, а спайность по {201} весьма несовершенна.

С помощью индентирования по Кнупу была изучена анизотропия разрушения плоскости (010) CNSH. Наибольшее разрушение наблюдалось по проекции плоскости (001), которая, как и в кристалле ANSH, имеет наибольшую твердость.

В четвертом параграфе приведены результаты исследований линейных коэффициентов теплового расширения кристалла CNSH вдоль направлений [100], [010] и [001]:  $\alpha_{[100]} = 20,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = 19,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 34,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

**Пятая глава** посвящена исследованиям кристаллической структуры  $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также исследованиям особенностей реальной структуры кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Me –  $\text{NH}_4$ , K, Rb, Cs) и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В первом параграфе приводятся результаты уточнения методом рентгеноструктурного анализа кристаллической структуры CNSH и RNSH. Эти данные использовались при анализе структурных изменений в ряду  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Анализ структурных характеристик кристаллов никелевых солей Туттона, выполненный во втором параграфе, позволил установить связь между изменением температуры начала дегидратации ( $T_{\text{deg}}$ ) в ряду  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и изменением расстояния между катионом  $\text{Ni}^{2+}$  и двумя наиболее удаленными от него молекулами воды (O7) в окта-

эдре  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (табл. 4). Аналогичная связь обнаружена для кобальтовых солей Туттона ( $\text{Me}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Me – K, Rb, Cs).

В третьем параграфе представлены результаты исследования реальной структуры кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  методом проекционной рентгеновской топо-

**Таблица 4.** Некоторые структурные параметры кристаллов  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Me – Cs, Rb, K

	CNSH	RNSH	KNSH [3]
Tdeg, °C*	73	76	62
<i>Расстояния (Å) в комплексном катионе <math>[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}</math></i>			
Ni – O5×2	2,0329(14)	2,0227(20)	2,0205(13)
Ni – O6×2	2,0596(13)	2,0672(17)	2,0758(13)
Ni – O7×2	2,0796(16)	2,0781(22)	2,0850(12)

\* – поликристаллические образцы, скорость нагрева 5 К/мин.

графии и проведена оценка влияния условий роста на их структурное совершенство. Были обнаружены следующие общие особенности кристаллов никелевых и кобальтовых солей Туттона:

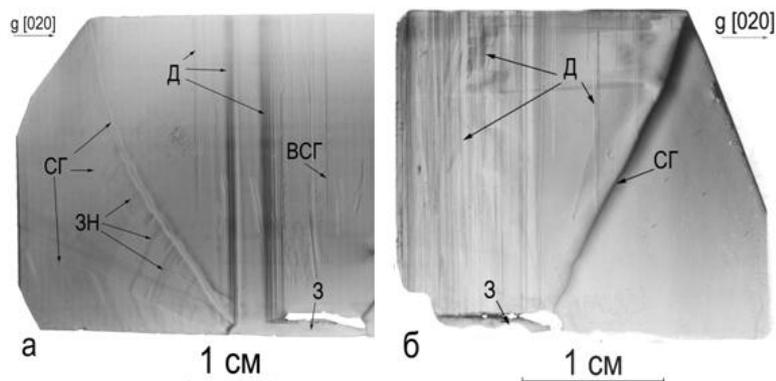
- отсутствуют блоки и двойники;
- секториальная неоднородность в данных кристаллах, за исключением  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , выражена довольно слабо, что свидетельствует о достаточно однородном распределении примесей по секторам роста кристаллов;
- плотность ростовых дислокаций не превышает  $10^2 \text{ см}^{-2}$ ;
- наличие включений раствора, изломы секториальных границ и изгибы дислокаций, возникающие в местах взаимодействия ростовых ступеней, принадлежащих различным холмикам, говорят о нестабильности пересыщения вблизи растущих граней. При этом отсутствуют проявления зонарной неоднородности, что, вероятно, свидетельствует о слабо выраженной вициально-секториальной структуре в кристаллах солей Туттона, поскольку вициально-секториальные границы были обнаружены только в кристалле  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

По совокупности критериев оптических свойств, термической устойчивости и технологичности в качестве перспективных материалов УФ фильтров были выбраны кристаллы  $\alpha\text{-NSH}$ , CNSH и KCSH.

**Шестая глава** посвящена дополнительным исследованиям реальной структуры этих кристаллов, влияния примесей и pH растворов на их свойства, а также оптимизации режимов их роста.

В первом параграфе описаны результаты исследований для отработки методики выращивания кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Изучено распределение примесей по секторам роста  $\{011\}$  и  $\{001\}$  кристаллов  $\alpha\text{-NSH}$ , выращенных традици-

онным и ускоренным способами. При этом не обнаружено зависимости пропускания в УФ диапазоне от содержания каких-либо примесей. Изменение пропускания объясняется различием в степени структурного совершенства секторов роста различных кристаллов (рис. 3), при этом наибольшей прозрачностью



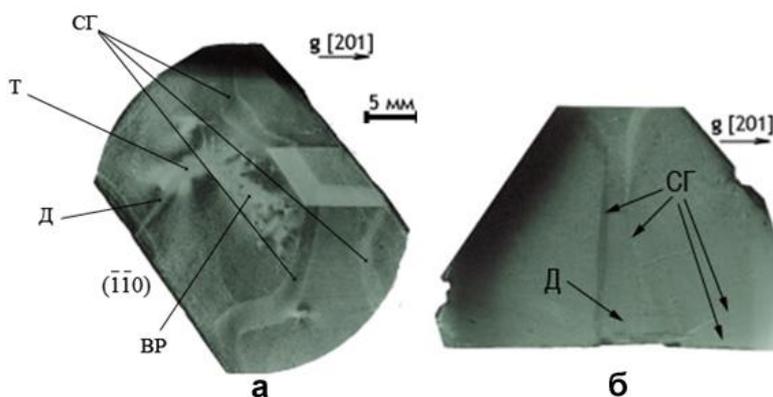
обладает сектор роста  $\{011\}$  кристаллов, выращенных ускоренным методом.

Определены оптимальные условия выращивания кристаллов  $\alpha$ -NSH, обеспечивающие рост с высокими скоростями кристаллов с максимальным коэффициентом пропускания в солнечно-слепой области спектра: выбран исходный

**Рис. 3.** Проекционные рентгеновские топограммы (100)-срезов кристаллов  $\alpha$ -NSH, выращенных: а – традиционным методом; б – ускоренным методом. З – затравочный кристалл, СГ – секториальные границы, ВСГ – вицинально-секториальные границы, ЗН – зонарные неоднородности, Д – дислокации

реактив для синтеза кристаллизационных растворов, разработаны параметры фильтрации растворов, подобраны режимы предварительного перегрева и снижения температуры в процессе роста кристаллов, обеспечивающие средние значения нормальных скоростей роста граней  $R_{[001]} \approx 3,4$  мм/сут,  $R_{[100]} \approx R_{[010]} \approx 2,4$  мм/сут.

Второй параграф посвящен подбору условий выращивания кристаллов  $Cs_2N(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Показано, что кристаллы, выращенные при изотермических условиях, обладают более высоким структурным совершенством по сравнению с кристаллами, выращенными методом снижения температуры (рис. 4).



**Рис. 4.** Проекционные рентгеновские топограммы (001)-срезов кристаллов CNSH, выращенных: а – методом снижения температуры, б – при постоянной температуре. СГ – секториальные границы, Т – трещина, ВР – включение раствора, Д – дислокации

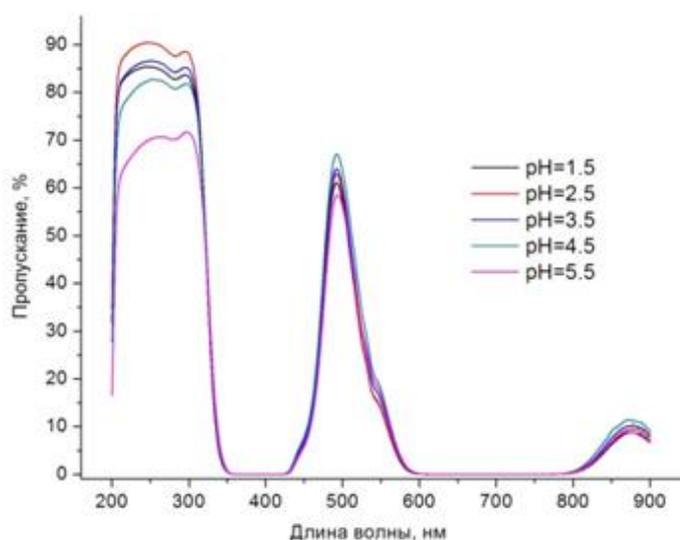
Определены режимы перемешивания растворов и отбора конденсата, которые позволяют выращивать кристаллы CNSH высокого оптического качества размером до  $120 \times 140 \times 55 \text{ мм}^3$  со средними значениями нормальных скоростей роста граней  $R_x \approx 2,4$ ,  $R_y \approx 2,8$ ,  $R_z \approx 1,1 \text{ мм/сут.}$  На основании оценки средних значений эффективных коэффициентов распределения основных примесей в секторе  $\{110\}$  подобран режим очистки раствора методом частичной перекристаллизации. По результатам исследования влияния pH раствора на образование дефектов, скорости роста граней и спектр пропускания (рис. 5) было выбрано значение  $\text{pH} = 2,5$ .

В третьем параграфе определены оптимальные режимы роста кристаллов KCSH: диапазон снижения температуры, режимы предварительного перегрева растворов, их перемешивания и снижения температуры, величина пересыщения. Исследовано влияние pH раствора на спектры пропускания выращенных кристаллов KCSH (рис. 6).

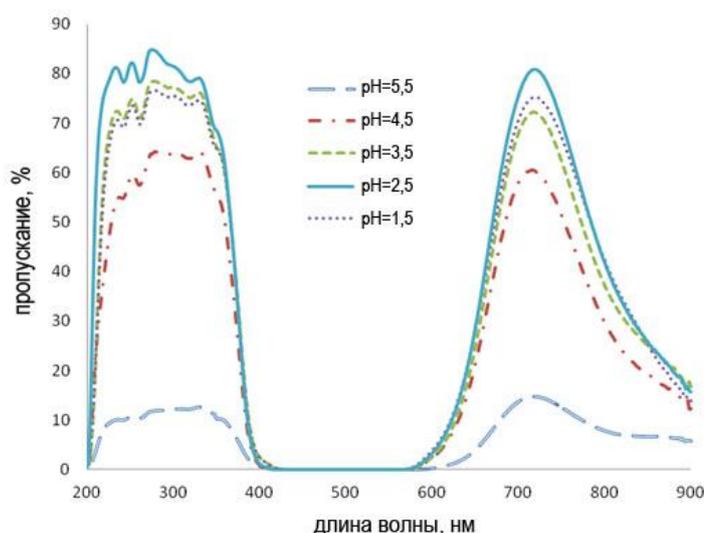
Найденное оптимальное значение составило  $\text{pH} = 2,5$ .

Высокое структурное совершенство кристаллов KCSH, выращенных с использованием разработанной технологии, подтверждено с помощью рентгенотопографических исследований.

В четвертом параграфе описано практическое применение полученных результатов. На основе созданных кристаллов сульфатов переходных металлов



**Рис. 5.** Спектральные характеристики кристаллов  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , выращенных из растворов с различными значениями pH



**Рис. 6.** Спектральные характеристики кристаллов  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , выращенных из растворов с различными значениями pH

разработаны и запатентованы две модели солнечно-слепого объектива: на основе кристаллов  $\alpha$ -NSH или CNSH и с применением кристалла KCSH. Проведенные испытания подтвердили высокую эффективность использования кристалла KCSH в составе солнечно-слепого объектива: в результате чувствительность УФ детектора возросла на порядок (с  $2 \times 10^{-16}$  до  $2 \times 10^{-17}$  Вт/см<sup>2</sup>). На основе разработанных кристаллов и солнечно-слепых объективов создан монофотонный УФ детектор «Корона» с уникальными эксплуатационными характеристиками, не имеющими аналогов в мире.

По результатам проведенных исследований была разработана технологическая документация, которая используется в ИК РАН при выращивании кристаллов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта.

В приложении к диссертации приведены некоторые литературные данные о составах равновесных фаз систем  $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Me}^{\text{I}}\text{SO}_4 - \text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me}^{\text{I}} - (\text{NH}_4), \text{K}, \text{Rb}$ ;  $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Ni}, \text{Co}$ .

### **Основные результаты работы**

1. На основании проведенных исследований комплексом физико-химических методов:

- впервые для температурного интервала  $+20 \div +50$  °С определены зависимости плотности насыщенных водных растворов  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и растворимости  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  от температуры;

- определены условия выращивания кристаллов  $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (составы и режимы предкристаллизационной подготовки растворов, температурный диапазон роста, значения начального пересыщения, средние скорости движения раствора) и впервые получены монокристаллы этих соединений оптического качества с размерами более  $25 \times 30 \times 20$  мм<sup>3</sup>;

- усовершенствованы методики выращивания описанных в литературе кристаллов  $\alpha$ - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и получены кристаллы размерами свыше  $60 \times 70 \times 45$  мм<sup>3</sup> с коэффициентом пропускания до  $0,89 \text{ см}^{-1}$  в солнечно-слепой области спектра.

2. На основании проведенных рентгенотопографических исследований установлены общие особенности реальной структуры кристаллов  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : отсутствие блоков и двойников, низкая ( $\sim 10^2 \text{ см}^{-2}$ ) плотность дислокаций, характерная для совер-

шенных кристаллов, выращенных из раствора, слабые секториальная, вици-нально-секториальная и, как следствие, зонарная неоднородности.

3. Впервые изучена термическая устойчивость монокристаллов  $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и поликристаллических образцов  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Установлена относительная термическая устойчивость кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что наибольшей термической устойчивостью обладают кристаллы  $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В ряду никелевых солей Туттона выявлено немонотонное изменение температуры начала дегидратации с ростом радиуса щелочного катиона.

4. На основании результатов уточнения кристаллических структур кристаллов  $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и литературных данных найдена зависимость температуры начала дегидратации никелевых и кобальтовых солей Туттона от их структурных характеристик, а именно от степени искажения октаэдрического комплекса переходного металла, приводящего к изменению расстояния между катионом Ni (или Co) и атомами кислорода двух наиболее удаленных молекул воды.

5. Изучены оптические спектры пропускания кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Me –  $\text{NH}_4$ , K, Rb, Cs) и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в интервале 200÷3000 нм, причем для кристаллов  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  впервые. Установлено, что все исследованные кристаллы имеют высокое пропускание в солнечно-слепой области спектра и могут использоваться в качестве материалов для оптических фильтров УФ диапазона.

6. Выявлено влияние примесей в концентрациях  $\sim 10^{-4}$  масс. % и pH раствора в интервале значений 2,0÷5,5 на структурное совершенство и оптическое пропускание в УФ диапазоне кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

7. Впервые определена микротвердость плоскостей (010) и (001) кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , плоскостей (100), (010) и (001) кристалла  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и плоскости (001) кристалла  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . У кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  выявлена анизотропия микротвердости первого и второго рода, определены их плоскости спайности. Впервые определены коэффициенты линейного теплового расширения по направлениям [100], [010] и [001] кристалла  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

8. Разработаны технологии выращивания кристаллов:

-  $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  со скоростью  $R_{[001]} = 3,4$  мм/сут, размерами до  $140\times 140\times 90$  мм<sup>3</sup>, с коэффициентом пропускания  $0,89$  см<sup>-1</sup> при  $\lambda = 245$  нм;

-  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  со скоростью  $R_{[010]} = 2,8$  мм/сут, размерами до  $120\times 140\times 55$  мм<sup>3</sup>, с коэффициентом пропускания  $0,85$  см<sup>-1</sup> при  $\lambda = 253$  нм;

-  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  со скоростью  $R_{[010]} = 1,0$  мм/сут, размерами до  $95\times 115\times 40$  мм<sup>3</sup>, с коэффициентом пропускания  $0,85$  см<sup>-1</sup> при  $\lambda = 275$  нм.

9. На основе оптических фильтров из кристаллов сульфатов переходных металлов разработаны и запатентованы две модели солнечно-слепого объектива на основе кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Показана высокая эффективность применения кристалла  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в составе солнечно-слепого объектива.

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

### Цитируемая литература

1. Ф. Коттон, Д. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Часть 3. М: Мир, 1969. 592 с.
2. А.Н. Винчелл, Г. Винчелл. Оптические свойства искусственных минералов. М: Мир, 1967. 526 с.
3. F. Bosi, G. Belardi, P. Ballirano. Structural features in Tutton's salts  $\text{K}_2[\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ , with  $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  and  $\text{Zn}$ . // American Mineralogist. 2009. V. 94, P. 74-82.

### Список публикаций по теме диссертации

1. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин, Л.В. Соболева, А.Б. Васильев, Б.В. Мчедlishvili. Выращивание кристаллов  $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  скоростным методом. // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 937-942.
2. Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова, Л.Ф. Малахова, А.Э. Волошин, Т.Н. Смирнова. Кристалл  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CNSH): выращивание и некоторые свойства. // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 372-375.
3. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, Л.Ф. Малахова, Н.Г. Фурманова, А.Э. Волошин, Т.Н. Смирнова. 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. С. 949-954.
4. Н.Л. Сизова, В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин. Анизотропия микротвердости и разрушения кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ANSH). // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 915-919.

5. С.Н. Степанов, А.А. Белов, А.Э. Волошин, А.П. Калинин, В.А. Крамаренко, И.В. Крысюк, В.Л. Маноменова и др. Универсальная система управления кристаллизационной установкой для выращивания кристаллов из водных растворов. // Датчики и системы. 2011. № 3. С. 13-17.
6. Е.В. Петрова, М.А. Воронцова, В.Л. Маноменова, Л.Н. Рашкович. Некоторые свойства водных растворов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 73-78.
7. Н.Л. Сизова, А.Э. Волошин, В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.А. Ломов. Анизотропия микротвердости и разрушения кристалла Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 466-470.

*Тезисы докладов*

1. Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова, А.Э. Волошин, А.Б. Васильев, Б.В. Мчедлишвили. Выращивание и исследование кристаллов ANSH, KNSH, RbNSH, CsNSH. // XI Национальная конференция по росту кристаллов, Москва. ИК РАН, 14-17 декабря 2004 г. Тезисы докладов. 2004. С. 283.
2. А.Э. Волошин, А.А. Ломов, В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, Н.Л. Сизова. Исследование микротвердости и пластичности кристаллов ANSH. // XI Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 14-17 декабря 2004 г. Тезисы докладов. 2004. С. 284.
3. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин. Выращивание кристаллов  $\alpha$ -NSH скоростным методом. // XI Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 14-17 декабря 2004 г. Тезисы докладов. 2004. С. 269.
4. V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin, L.F. Malakhova. Growth of Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and their Characteristics. // IUCr2005, Italy, Florence, 23-31 August 2005. Book of Abstracts. 2005. С. С438.
5. Н.Л. Сизова, В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин, А.А. Ломов. Анизотропия микротвердости монокристалла CNSH. // XIII Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 17-21 ноября 2008 г. Тезисы докладов. 2008. С. 327.
6. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин, Е.П. Харитонова, А.А. Ломов. Влияние метода выращивания на дефектную структуру кристаллов CNSH. // XIII Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 17-21 ноября 2008 г. Тезисы докладов. 2008. С. 246.
7. Е.В. Петрова, Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова, А.А. Тюрнина, И.А. Малышкина, Л.Н. Рашкович. Исследование свойств растворов сульфата никеля. // Международный минералогический семинар «Минералогическая интервен-

ция в микро- и наномир», Сыктывкар, 9-11 июня 2009 г. Материалы семинара. 2009. С. 468.

8. V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin. Effect of pH and growth method on the growth of  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CNSH) crystals. // III International Conference «Crystal materials 2010». May 31 – June 3, 2010. Ukraine, Kharkov. Program & Abstract book. 2010. P. P64.
9. E.B. Rudneva, V.L. Manomenova, M.V. Koldaeva, D.N. Karimov, A.E. Voloshin. Effect of pH on the properties of  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$ -NSH) solutions and crystals. // III International Conference «Crystal materials 2010». May 31 – June 3, 2010. Ukraine, Kharkov. Program & Abstract book. 2010. P. P 65.
10. И.Д. Родионов, А.Э. Волошин, М.В. Ковальчук, А.И. Родионов, С.Н. Степанов, Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова, Д.Н. Каримов. Монофотонные и гиперспектральные технологии – задачи и приложения. // Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 6-10 декабря 2010 г. Тезисы докладов. 2010. Т. I. С. 9.
11. Е.В. Петрова, М.А. Воронцова, В.Л. Маноменова. Рост кристаллов шестиводного сульфата никеля в метастабильной области пересыщений. // XIV Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 6-10 декабря 2010 г. Тезисы докладов. 2010. Т. I. С. 44.
12. Н.А. Дятлова, В.Л. Маноменова, А.Э. Волошин, В.В. Гребенев. Оценка влияния условий выращивания кристаллов гексагидрата сульфата калия-кобальта на их функциональные свойства. // РК СНГ-2012, Украина, Харьков, 1-5 октября 2012 г. Тезисы докладов. 2012. С. 22.
13. В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, В.В. Гребенев, М.С. Лясникова, А.Э. Волошин. Выращивание кристаллов ряда кристаллогидратов сульфатов переходных металлов и исследование некоторых их свойств. // РК СНГ-2012, Украина, Харьков, 1-5 октября 2012 г. Тезисы докладов. 2012. С. 23.

#### *Патенты*

1. А.Э. Волошин, Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова, И.Д. Родионов, А.И. Родионов. Солнечно-слепой объектив. // Патент на изобретение RU 2417388 от 24.11.2006 г.
2. А.Э. Волошин, Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова, И.Д. Родионов, А.И. Родионов. Монокристалл гексагидрата сульфата цезия-никеля, способ его выращивания и применения в качестве фильтра ультрафиолетового излучения. // Патент на изобретение RU 2357020 от 01.09.2006 г.

3. В.А. Крамаренко, А.Э. Волошин, М.С. Григорьева, Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова. Установка для выращивания кристаллов из растворов. // Патент на изобретение RU 2381303 от 18.12.2007 г.
4. 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.
5. С.Н. Степанов, А.А. Белов, А.Э. Волошин, А.П. Калинин, В.А. Крамаренко, И.В. Крысюк, И.Д. Родионов, В.Л. Маноменова, И.А. Родионов, Е.Б. Руднева. Установка для выращивания кристаллов из раствора. // Патент на полезную модель RU 102941 от 20.09.2010 г.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждение результатов к.ф.-м.н. Л.Ф. Малаховой (ИК РАН), д.х.н. Н.И. Сорокиной (ИК РАН), И.А. Верину (ИК РАН), к.ф.-м.н. Е.П. Харитоновой (физический факультет МГУ), к.ф.-м.н. Б.В. Набатову (ИК РАН), к.ф.-м.н. Н.Л. Сизовой (ИК РАН) и к.ф.-м.н. М.В. Колдаевой (ИК РАН).