

УДК 538.9

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА, МЕДИ И МАРГАНЦА  
НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ КВАСЦОВ, СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ И KDP**

© 2011 г.

*А.Е. Егорова, В.Н. Портнов, Д.А. Воронцов, Е.Л. Ким,  
Е.К. Малафеева*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

zhe\_1604@mail.ru

*Поступила в редакцию 03.10.2011*

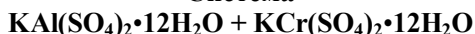
Комплексы  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{MnHPO}_4]^+$  обладают сходством со структурными группами кристаллов  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , адсорбируются в изломах и в разной степени влияют на рост кристаллов. При захвате примесей изменяются свойства кристаллов. Обсуждаются возможные единицы роста.

*Ключевые слова:* скорости роста граней, примеси, свойства, единицы роста.

**Введение**

Применение кристаллических материалов в электронике, нелинейной оптике и в других областях техники требует получения монокристаллов с разнообразными свойствами. Существенное изменение свойств кристаллов в желаемом направлении может быть достигнуто их легированием в процессе роста молекулами красителей, комплексными ионами и наночастицами [1–4].

В настоящей работе изучено влияние примесей с целью управления скоростью роста кристаллов, изменения их свойств, установления механизма воздействия примеси. Наряду с этим сделана попытка определения видов единиц роста, знание которых необходимо для создания теории роста некоселевских кристаллов, с учетом изменения состояния растворов и кристаллов, а также литературных данных.

**Система**

Методом концентрационной конвекции проведено выращивание монокристаллов смешанных кристаллов  $\text{KAl}(\text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $T=28^\circ\text{C}$  и переохлаждении  $3^\circ\text{C}$  при разных концентрациях  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в растворе. По размерам выращенных кристаллов определены средние скорости роста граней  $\{111\}$  и  $\{100\}$ . Скорости роста граней при максимальной добавке примеси  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  уменьшаются сравнительно немного, на 15–25%. С помощью спектрофотометра Cary 6000i (Varian) проводилось спектрофотометрирование смешанных растворов и кристаллов, выращенных из этих растворов.

На рис.1 представлены зависимости коэффициентов поглощения света смешанными растворами и кристаллами  $\text{KAl}(\text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  от длины волны. Наблюдается соответствие спектров растворов и кристаллов как по форме кривых, так и по положению максимумов. На рис. 2 показана зависимость коэффициента поглощения при  $\lambda=580$  нм от количества введённой в раствор примеси  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Видно, что выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера.

Рисунок 2 свидетельствует об изолированности аквакомплексов  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$  в растворе. В кислых растворах, каковыми являются растворы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pH}=3\text{--}3.1$ ), существуют устойчивые аквакомплексы  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ . Комплексы хрома, судя по спектрам кристаллов, замещают  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$  в кристалле. Таким образом, есть основание считать, что ростовыми частицами алюмокалиевых квасцов являются ионы  $\text{K}^+$ , аквакомплексы  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ , анионы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Зная единицы роста, можно рассмотреть соответствующие некоселевские изломы на ступенях граней  $\{100\}$ ,  $\{101\}$  и  $\{111\}$  кристаллов алюмокалиевых квасцов.

Вывод об единицах роста не противоречит данным работы [5], где измерялся прирост массы в единицу времени кристаллов алюмокалиевых квасцов в смешанном режиме при отклонении состава раствора от стехиометрического в сторону избытка ионов алюминия. Скорость кристаллизации возрастала почти в 1.5 раза. Этот результат был объяснён более низкой подвижностью ионов  $\text{Al}^{3+}$  по сравнению с ионами  $\text{K}^+$ . Комплексы  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$  также имеют малую подвижность по сравнению с гидратированными ионами  $\text{K}^+$ .

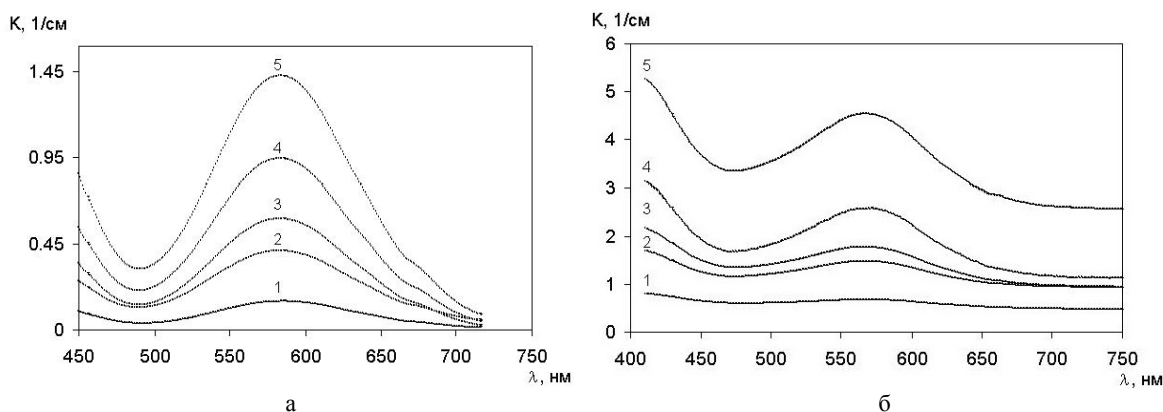


Рис. 1. Результат фотометрирования растворов (а) и кристаллов (б) (массовая доля  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в растворе по отношению ко всему растворенному веществу: 1 – 0.025; 2 – 0.095; 3 – 0.125; 4 – 0.2; 5 – 0.275)

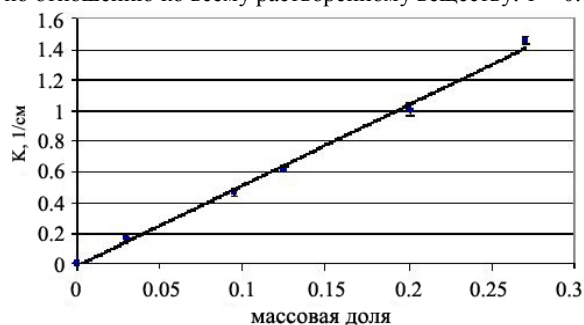


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения света растворами при  $\lambda = 580$  нм от массовой доли  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в растворенном веществе

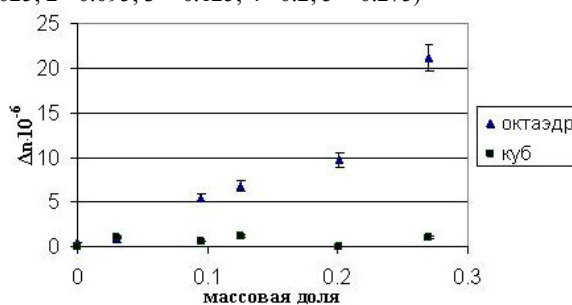
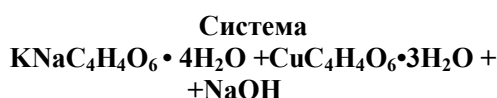


Рис. 3. Зависимость аномального двупреломления в кристаллах от массовой доли  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в растворенном веществе

Влияние комплекса  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  в качестве примеси на скорость роста граней  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  слабое, поскольку имеется химическое и структурное сходство его с комплексами  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Кристаллы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  по всем признакам являются изоморфными. Тем не менее в кристаллах  $\text{KAl}(\text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  возникает аномальное двупреломление в секторах роста граней  $\{111\}$  (рис. 3). Таким образом, имеет место понижение симметрии кристалла в этих секторах.

Однако центр инверсии, как установлено с помощью рентгеноструктурного анализа, сохраняется. Максимальная величина аномального двупреломления, полученная в результате введения примеси, составляет около  $20 \cdot 10^{-6}$ . Это один из примеров реализации идеи академика А.В. Шубникова придавать новые свойства достаточно легко выращиваемым монокристаллам, понижая их симметрию и заменяя ими кристаллы со сложной технологией выращивания [6].



Для изучения эффекта примеси  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на рост кристаллов сегнетовой соли вы-

полнено измерение скорости роста граней  $\{001\}$ . Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода. Измерения проводились путем подрачивания кристалла при относительном пересыщении раствора  $2.2 \cdot 10^{-2}$ , температуре  $20^\circ\text{C}$  и его планетарном движении с 60 об./мин по окружности диаметром 6 см. Для приготовления растворов использовались вещества марки «чда». К раствору добавлялась щелочь в количестве 1.1% от массы растворенной сегнетовой соли, массовая доля тартрата меди составляла  $0.55 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.1 \cdot 10^{-4}$ ,  $4.4 \cdot 10^{-4}$ . Значение pH раствора по мере добавления тартрата меди уменьшалось от 9.4 до 7.7.

Из рис. 4 следует, что при введении только тартрата меди скорость роста грани уменьшается значительно слабее, чем при одновременном введении тартрата меди и щелочи. Резкое падение скорости роста при малом содержании примеси означает ее адсорбционное действие. При введении в раствор  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$  кристаллы  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растут визуально однородными и уплощенными по оси Z. Сектор роста граней  $\{001\}$  становится равномерно голубым из-за вхождения в него ионов меди. Однако эффективные значения квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов, легированных ионами меди, как показали измерения по отношению к чистым кристаллам, в пределах погрешности не изменяются.

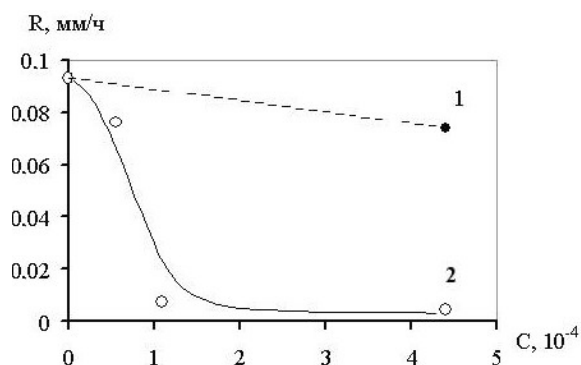


Рис. 4. Уменьшение скорости роста граней {001} в присутствии тартрата меди – 1; тартрата меди и при массовой доле 0.011 NaOH – 2 (максимальная погрешность измерений составляет 15%)

В [7] установлено, что в водных растворах тартратов калия и натрия в присутствии соединений меди в интервале pH от 5.3 до 9 образуются тартратные комплексы  $[\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ . Судя по оптическим спектрам поглощения, они присутствуют также и в насыщенном растворе сегнетовой соли при добавлении к нему тартрата меди и гидроксида натрия [8].

Строение комплекса в твердом состоянии [9] изменяется в растворе после добавления к нему щелочи NaOH [10]. Он близок по строению к структурной группе  $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в кристалле сегнетовой соли. Как установлено методом ЭПР, комплекс меди включается в кристалл так, что позиция иона  $\text{Cu}^{2+}$  совпадает с позицией иона  $\text{Na}^+$  [11]. Действительно, оптические спектры поглощения исходных растворов со щелочью и кристаллов имеют одну и ту же полосу поглощения света с максимумом при  $\lambda=660$  нм, поскольку ближайшее окружение иона меди при переходе  $[\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$  из раствора в структуру кристалла сегнетовой соли сохраняется [8].

Единицами роста кристаллов сегнетовой соли из чистого раствора авторы [12] считают, в основном, молекулы  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Аналогичное влияние на рост кристаллов сегнетовой соли других соединений с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , таких как  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{CuCO}_3$  [13, 14], указывает также на образование комплексов  $[\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ . Топологическое сравнение структур кристаллов  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  показало, что они неизоморфны, структурного соответствия каких-либо атомных сеток этих кристаллов не имеется. Однако сходны структурные фрагменты сегнетовой соли и тартрата тригидрата меди, содержащие окружение ионов металлов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  соответственно. В растворе сегнетовой соли у комплекса  $[\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$  возможен поворот кислотного остатка так, что комплекс

геометрически будет соответствовать местам структурных групп  $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на гранях {001} и замещать их. Таким образом, единицами роста кристаллов сегнетовой соли в изучаемом растворе могут быть ионы  $\text{K}^+$ , группы  $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Система $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH}$

Кристаллы растили при температуре  $23^\circ\text{C}$  методом концентрационной конвекции из растворов, составленных из вещества марки «хч» и дистиллированной воды с добавлением KOH в массовой доле по отношению к растворенному KDP, равной 0.03, и разных количеств  $\text{KMnO}_4$ . Введение щелочи устраняет отрицательное влияние случайных примесей и позволяет изучать эффект данной примеси. Значение pH раствора в данном случае увеличивается от 4 до 5.2. Выращенные кристаллы были измерены, и вычислены средние скорости роста граней.

При увеличении количества примеси  $\text{KMnO}_4$  скорость роста граней {101} плавно уменьшается, стремясь к постоянному уровню, скорость роста граней {100} возрастает и далее стабилизируется [15].

Действующей примесью является комплексный ион  $[\text{MnHPO}_4]^+$ , а при вхождении в кристалл ион  $\text{Mn}^{3+}$  попадает в позицию  $\text{K}^+$  [15,16]. В [17] также установлен факт замещения иона  $\text{K}^+$  ионом  $\text{Mn}^{3+}$  при изучении сектора роста граней {100} в кристаллах KDP, выращенных при значении pH, равном 1.5. ЭПР-анализ кристаллов, проведенный в настоящей работе, показал, что марганец находится в кристалле либо в третьей, либо в четвертой степени окисления.

Параллельно граням бипирамиды {101} чередуются сетки катионов  $\text{K}^+$  и анионов  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ . При рентгеновском изучении поверхностных слоев граней {101} было установлено, что эти грани всегда завершаются ионами калия [18]. Это возможно при условии, если отложение вещества на гранях {101} происходит группами  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Для этого в пограничном с гранью слое раствора должно происходить объединение ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . В [19] показано также, что высота ступеней роста на грани составляет приблизительно 5 Å, т.е. половину межплоскостного расстояния  $d_{101}$ . Ростовая ступень составлена из параллельных сеток катионов калия и фосфатных анионов. При адсорбции комплекс  $[\text{MnHPO}_4]^+$  занимает место группы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , причем ион  $\text{Mn}^{3+}$  попадает в позицию иона  $\text{K}^+$ . Имея положительный заряд, комплекс  $[\text{MnHPO}_4]^+$  может взаимодействовать еще с одним анионом  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  или с  $\text{OH}^-$ . Образуется нейтральная группа, которая препятствует отложению собственных частиц. Возможно, воз-

никает вакансия. В любом случае локальная перестройка поверхностной структуры ведет к торможению роста. Грани {100} растут знакопеременными из ионов  $K^+$  и  $[H_2PO_4]^-$ , и увеличение скорости роста граней {100} связано, скорее всего, с повышением дефектности кристаллов.

Очевидно, захват марганца должен вызывать изменения оптических и других свойств кристаллов. На порошковых образцах кристаллов KDP, легированных марганцем, обнаружено, что с увеличением содержания ионов марганца в кристаллах сначала наблюдается повышение эффективных значений квадратичной нелинейной восприимчивости на 5%, а затем их понижение на 20% [15].

### Заключение

Частицы примесей  $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ ,  $[Cu(OH)C_4H_4O_6 \cdot 3H_2O]^-$ ,  $[MnHPO_4]^+$  обладают сходством со структурными группами кристаллов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ,  $KH_2PO_4$ , адсорбируются в местах отложения собственных частиц и в разной степени влияют на рост кристаллов. Признаком сходства примесных и собственных частиц является совпадение позиций захваченных ионов примеси  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  с позициями ионов  $Al^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  соответственно в изученных кристаллах.

При захвате примесей изменяются свойства кристаллов. У алюмокалиевых квасцов изменяется спектр поглощения света, возникает аномальное двупреломление; у кристаллов сегнетовой соли в секторе роста граней {001} изменяется спектр поглощения света, вхождение парамагнитных ионов меди вносит некоторые изменения в их магнитные свойства, эффективные значения квадратичной нелинейной восприимчивости остаются прежними; в кристаллах дигидрофосфата калия изменяется спектр поглощения света и ослабляется генерация второй гармоники.

Единицами роста кристаллов квасцов являются ионы  $K^+$ , аквакомплексы  $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ , анионы  $SO_4^{2-}$  и молекулы  $H_2O$ ; кристаллов сегнетовой соли в растворе с примесями – ионы  $K^+$ , группы  $NaC_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$  и молекулы  $H_2O$ ; для граней {101} дигидрофосфата калия – молекулы  $KH_2PO_4$ , для граней {100} – ионы  $K^+$  и  $[H_2PO_4]^-$ .

### Список литературы

1. Velikhov Yu., Pritula I., Ganina I. et al. // *Crust. Res. Technol.* 2007. V. 42, №1. P. 27–33.
2. Пritула И.М., Велихов Ю.Н., Колыбаева М.И. и др. // Тезисы докладов XI Национальной конференции по росту кристаллов. М., 2004. С. 277.
3. Сало В.И., Воронов А.П., Бабенко Г.Н., Пузиков В.М. // Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов. М., 2008. С. 263.
4. Пritула И.М., Гайворонский И.В., Копыловский М. // Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов. М., 2008. С. 262.
5. Белюстин А.В. Влияние избытка одной из компонент на скорость роста кристаллов двойной соли из раствора // Труды Института кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1956. Вып. 12. С. 73–78.
6. Шубников А.В. Избранные труды по кристаллографии. М.: Наука, 1975.
7. Тихонов А.С., Бельская В.П. // Сборник статей по общей химии. Т. 2. 1953. С.1211.
8. Круглова Т.О., Малкин С.А., Марычев М.О., Портнов В.Н. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Физика твердого тела. 2006. Вып. 1(9). С. 125–131.
9. Prout C.K., Carruthers J.R., Rossotti F.J. // *J. Chem. Soc.* 1971. P. 3336–3342.
10. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1959. С. 153.
11. Windsch W. // *Phys. Stat. Sol.* 1966. V. 17. № 1. P. 75.
12. Ogawa T., Satoh K., Kurumizava T. et al. // *J. Crystal Growth.* 1982. V. 56. No 1. P. 151–156.
13. Белюстин А.В. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1964. Т.4. С. 10–13.
14. Vorontsov D.A., Portnov V.N., Chuprunov E.V. // *Crystallography Reports.* 2005. Vol. 50. Suppl. 1. P. S82–S87.
15. Воронцов Д.А., Егорова А.Е., Ким Е.Л. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. №5. Часть 2. 2010. С. 210–213.
16. Алыбаков А., Иохин С.Я. // Доклады IV Всесоюзного совещания по росту кристаллов. Механизм и кинетика роста кристаллов. Часть 2. Ереван: Издательство АН Армянской ССР, 1972. С. 318–321.
17. Lai X., Roberts K.J., Avanci L.H., et al. // *J. Appl. Cryst.* 2003. 36. P. 1230–1235.
18. De Vries S.A., Goedtkindt P., Bennett S.L. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 2229.
19. De Yoreo J.J., Land T.A., Dair B. // *Phys. Rev. Letters.* 1994. V. 73. № 6. P. 838–841.

**THE EFFECT OF Cr, Cu AND Mn COMPLEXES ON THE GROWTH OF ALUM, SEIGNETTE SALT AND KDP CRYSTALS**

*A.E. Egorova, V.N. Portnov, D.A. Vorontsov, E.L. Kim, E.K. Malafeeva*

$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$  and  $[\text{MnHPO}_4]^+$  complexes have similarities with structural groups of crystals  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , they adsorb on the fractures, and differently affect the crystal growth. Captured impurities change the crystal properties. Possible growth units are discussed.

*Keywords:* face growth rates, impurities, properties, growth units.