

А. В. СОБОЛЕВА

**ВЫРАЩИВАНИЕ
НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ**



Л. В. СОБОЛЕВА

**ВЫРАЩИВАНИЕ
НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ**



МОСКВА ®
ФИЗМАТЛИТ
2009

УДК 548.5
ББК 24.5
С 54

Соболева Л. В. **Выращивание новых функциональных монокристаллов.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. — 248 с. — ISBN 978-5-9221-1058-7.

В книге приведены результаты исследования физико-химических закономерностей образования кристаллов твердых фаз стехиометрического состава. Разработан метод определения оптимальных составов кристаллизующих растворов и расплавов, а также оптимальных условий выращивания монокристаллов. Метод основан на анализе фазовых диаграмм растворимости и плавкости двойных и тройных систем.

Представлены и описаны структура и свойства новых монокристаллов сложных соединений разных химических классов, выращенных из растворов (60 наименований) и расплавов (45 наименований).

Для специалистов в области кристаллографии, кристаллохимии и смежных областей.

ISBN 978-5-9221-1058-7

© ФИЗМАТЛИТ, 2009

© Л. В. Соболева, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
 Глава 1. Оптимальные условия выращивания новых монокристаллов сложных соединений на основе фазовых диаграмм растворимости.	12
1.1. Экспериментальные исследования насыщенных растворов и твердых фаз тройных систем для выявления оптимальных условий выращивания монокристаллов	12
1.2. Основы физико-химического анализа и нахождение оптимальных составов и температур кристаллизующихся растворов	13
Выводы	30
Литература	31
 Глава 2. Выращивание новых монокристаллов хлоридов меди-цезия и физико-химические исследования насыщенных растворов и кристаллов твердых фаз	34
2.1. Исследование системы $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ методом растворимости	34
2.2. Выращивание монокристаллов сложных хлоридов меди-цезия.	36
2.3. Исследования физических свойств монокристаллов	36
2.4. Физико-химические исследования насыщенных растворов и твердых фаз	43
Выводы	64
Литература	65
 Глава 3. Выращивание новых монокристаллов нитритов элементов групп I и II, I и II периодической системы	69
3.1. Выращивание монокристаллов $\text{NaAg}(\text{NO}_2)_2$, $\text{BaAg}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_2)_4$, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{NO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2\text{Ba}(\text{NO}_2)_4$, $2[\text{KAg}(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CsAg}(\text{NO}_2)_2$, $\text{K}_3\text{Cu}(\text{NO}_2)_5$	69

3.2. Исследование структуры и физических свойств монокристаллов сложных нитритов	72
3.3. Оптический метод исследования кристаллизуемого раствора системы $\text{KNO}_2\text{--Ba(NO}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$ и монокристалла $\text{K}_2\text{Ba(NO}_2)_4$	75
3.4. Термодинамический метод исследования физико-химического состояния кристаллизуемого раствора системы $\text{KNO}_2\text{--Ba(NO}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$	76
Выводы	79
Литература	79
 Глава 4. Выращивание новых монокристаллов формиатов редкоземельных элементов	82
4.1. Выращивание монокристаллов $\text{Ln(HCOO)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ln(HCOO)_3	82
4.2. Структурные особенности и физические свойства монокристаллов водных и безводных формиатов РЗЭ	86
4.3. Гамма-дифрактометрическое определение степени совершенства крупных монокристаллов $\text{Y(HCOO)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O--Eu}^{3+}$	88
4.4. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света во включениях маточного раствора и в монокристаллах $\text{Y(HCOO)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90
4.5. Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) монокристалла $\text{Er(HCOO)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кристаллизуемого раствора	96
4.6. Модели физико-химического состояния маточного раствора и химизма процессов кристаллизации формиатов редкоземельных элементов	100
Выводы	101
Литература	101
 Глава 5. Выращивание новых монокристаллов сложных соединений редкоземельных элементов с неорганическими, органическими и смешанными лигандами	106
5.1. Выращивание монокристаллов $\text{Ln(NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	106
5.2. Выращивание монокристаллов $2\text{La(NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	107
5.3. Выращивание монокристаллов $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	109
5.4. Выращивание монокристаллов $\text{CO(NH}_2)_2$, $\text{Ln(CH}_3\text{COO)}_3 \times n\text{CO(S)(NH}_2)_2$, $\text{Sc(NO}_3)_3 \cdot 4\text{CO(NH}_2)_2$	110
5.5. Выращивание монокристаллов $\text{Ln(C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_m\text{X}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{La(S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	113
Выводы	115
Литература	116

Глава 6. Выращивание монокристаллов гидрофталатов элементов 1 группы периодической системы	118
6.1. Оптимальные условия выращивания монокристаллов гидрофталатов	118
6.2. Выращивание новых монокристаллов $\text{CsH}_3(\text{Pht})_2$, NH_4HPht	121
Выводы	124
Литература	125
Глава 7. Выращивание монокристаллов дигидрофосфатов элементов 1 группы периодической системы и их твердых растворов	127
7.1. Выращивание новых монокристаллов LiH_2PO_4	127
7.2. Выращивание новых монокристаллов NaH_2PO_4 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	130
7.3. Выращивание монокристаллов KH_2PO_4	138
7.4. Выращивание монокристаллов $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$	142
7.5. Выращивание монокристаллов RbH_2PO_4 , CsH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	147
7.6. Выращивание новых монокристаллов твердых растворов $[(\text{NH}_4)_x\text{K}]_2\text{H}_2\text{PO}_4$	152
7.7. Об особенностях фазообразования дигидрофосфатов в системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$	157
Выводы	161
Литература	162
Глава 8. Выращивание новых монокристаллов сложных соединений сульфатов никеля (кобальта) и элементов 1 группы периодической системы	166
8.1. Выращивание монокристаллов $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	166
8.2. Выращивание монокристаллов сложных сульфатов никеля элементов 1 группы	173
Выводы	182
Литература	182
Глава 9. Новый метод выращивания монокристаллов NaNO_3	185
9.1. Анализ физико-химических особенностей фазовых диаграмм растворимости систем $\text{NaNO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$	185
9.2. Выращивание монокристаллов NaNO_3	187
Выводы	189
Литература	189

Глава 10. Новый метод определения состава пересыщенных растворов для ускоренного выращивания кристаллов	191
10.1. Система $\text{NiSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и составы насыщенных и пересыщенных растворов для выращивания монокристаллов $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	193
10.2. Фазовые диаграммы растворимости тройных систем $\text{Me}_2\text{SO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и составы насыщенных и пересыщенных растворов для выращивания монокристаллов $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	196
10.3. Фазовые диаграммы растворимости тройных систем $\text{Me}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ и составы насыщенных и пересыщенных растворов для выращивания монокристаллов MeH_2PO_4 , $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$	202
Выводы	206
Литература	210
Глава 11. Нахождение оптимальных составов расплавов для выращивания функциональных монокристаллов по фазовым диаграммам плавкости.	213
11.1. Фазовые диаграммы плавкости — основа для нахождения оптимальных условий выращивания монокристаллов сложных соединений	213
11.2. Составы расплавов для выращивания монокристаллов конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся твердых фаз	215
Выводы	229
Литература	230
Глава 12. Новый метод выращивания монокристаллов $(\text{Y,Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	236
12.1. Физико-химические особенности фазовой диаграммы плавкости $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$	237
12.2. Поиск оптимальных составов расплавов для выращивания монокристаллов Nd : ИАГ	239
12.3. Выращивание монокристаллов Nd : ИАГ	241
Выводы	242
Литература	242
Заключение	244

ВВЕДЕНИЕ

В современной науке и технике непрерывно возрастает необходимость в получении новых функциональных материалов, монокристаллов простых и сложных соединений различных химических классов: органических, неорганических, в том числе металлических, биоорганических и других.

Однако поиск и получение новых функциональных материалов, а также монокристаллов крупных размеров, оптического качества, стехиометрического состава представляет определенные трудности, так как к настоящему времени не определены правомочные подходы к решению этих задач.

Возможность оптимизации процессов получения новых материалов, монокристаллов связана с решением одной из основных задач — нахождением научно-обоснованного, простого, экономичного, доступного способа определения оптимального состава и температуры маточного раствора (расплава). (Обычно при выращивании кристаллов простых и сложных соединений используются пересыщенные растворы этих специально синтезированных соединений).

В основу решения этой задачи автором положены физико-химические закономерности кристаллизации твердых фаз в фазовых диаграммах растворимости тройных систем и двойных системах плавления. Необходимо отметить, что до последнего времени физико-химический анализ носил в основном качественный характер, т. е. основывался на экспериментальных геометрических построениях диаграмм состав—температура, состав—свойство и их качественной интерпретации. В настоящее время в связи с поиском новых материалов и кристаллов с целью оптимизации их составов и свойств, необходимо количественное истолкование диаграмм фазового состояния. Оно заключается в установлении по фазовым диаграммам строгих количественных взаимосвязей между составами, структурами, свойствами маточного раствора (расплава) и твердой фазы (материала, кристалла).

Книга посвящена вопросам поиска новых функциональных материалов, кристаллов; нахождению по фазовым диаграммам нового правомочного подхода к определению оптимальных условий образования материалов, росту кристаллов сложных соединений; использованию найденного подхода для выращивания в динамическом режиме из растворов и расплавов совершенных монокристаллов крупных размеров, оптического качества, стехиометрического состава; изучению их физических свойств, структуры.

В основу книги положен большой экспериментальный материал, полученный в Институте кристаллографии, и литературные данные, опубликованные как в нашей стране, так и за рубежом.

В первой главе книги рассмотрен комплекс экспериментальных исследований по выявлению взаимозависимости физико-химических свойств насыщенного маточного раствора и твердой фазы (кристалла). Показано, что получение совершенных кристаллов обусловлено, главным образом, оптимальным химическим составом насыщенного раствора, присущим этому составу химическим строением и температурой.

На примерах систем $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$, исследованных методами растворимости, оптическим, термогравиметрическим, термодинамическим и другими методами рассмотрены процессы кристаллизации в равновесных условиях конгруэнтно и инконгруэнтно растворяющихся твердых фаз и найден подход к нахождению оптимальных концентрационных и температурных условий кристаллизации твердых фаз в неравновесных условиях, т. е. получения кристаллов в динамическом режиме.

Рассмотрение физико-химических особенностей кривых растворимости твердых фаз тройных систем и экспериментальные данные по росту кристаллов показали, что основой для получения кристаллов конгруэнтно и инконгруэнтно растворяющихся сложных химических соединений в динамическом режиме, являются маточные растворы, составы которых расположены в средней части кривой растворимости твердой фазы, т. е. в максимальном удалении от точек невариантных равновесий, где происходит сокристаллизация двух различных по составам и структурам твердых фаз. Температурные режимы кристаллизации соответствуют тем температурным пределам, в которых устойчиво кристаллизуется данная твердая фаза. Составы этих растворов нестехиометричны: имеет место избыток того компонента, в границах максимальной концентрации которого расположена область кристаллизации твердой фазы.

В главах 2–10 приведены данные по применению найденного подхода использования фазовых диаграмм растворимости ряда различных рациональных и иррациональных тройных систем для поиска и конструирования из простых функциональных компонентов новых материалов, кристаллов и для выращивания функциональных монокристаллов конгруэнтно и инконгруэнтно растворяющихся твердых фаз. Среди них сложные соединения хлоридов, нитритов, формиатов, фталатов, фосфатов, сульфатов и других элементов 1 и 2 группы и редкоземельных элементов (РЗЭ) 3 группы периодической системы.

Выращивание совершенных монокристаллов проводилось в динамическом режиме на затравке методами снижения температуры и изотермического испарения, а также совмещением этих методов. В качестве исходного маточного раствора для роста кристаллов использовался раствор, состав которого (компоненты системы в определенном весовом соотношении) на кривой растворимости твердой фазы находится

в максимальном удалении от точек невариантных равновесий. Температурный режим роста кристаллов соответствует условиям устойчивой кристаллизации его твердой фазы.

Использовано более 40 различных фазовых диаграмм растворимости тройных систем, в которых формируются сложные соединения элементов 1, 2 и 3 (РЗЭ) групп периодической системы с неорганическими, органическими и смешанными лигандами. На их основе выращено в динамическом режиме более 60 наименований новых функциональных совершенных монокристаллов стехиометрического состава, оптического качества, крупных размеров. Исследована структура и некоторые физические свойства кристаллов. Найдены и приведены концентрационные и температурные условия выращивания в динамическом режиме ускоренным методом кристаллов дигидрофосфатов элементов I группы и ряда других химических классов.

Исследования насыщенных (кристаллизующихся) растворов и кристаллов твердых фаз ряда тройных систем химическим, оптическим, термодинамическим и другими методами подтвердили найденный подход к определению оптимальных условий кристаллизации твердых фаз, выявили модели химического строения, химизма процессов кристаллизации, показали возможности направленного воздействия на оптимизацию процессов роста кристаллов.

Физико-химические процессы образования кристаллов сложных соединений осуществляются в тройных системах: соль–соль–вода, соль–кислота–вода, соль–гидроксид–вода и др. Существует несколько типов взаимодействий между компонентами в тройных растворах, оказывающих определяющее влияние на свойства образующегося в растворе сложного соединения: ион–ион (комплексобразование и др.), ион–растворитель (сольватация и др.), растворитель–растворитель (ассоциация молекул и др.). В качестве основного взаимодействия упорядочения наночастиц компонентов в водных растворах является гидратация, соответствующая направленной связанности молекул воды катионом-комплексобразователем.

Зафиксированное оптическим методом сложное состояние кристаллизующихся растворов различных твердых фаз системы $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ указывает на сосуществование в них наночастиц хлор-комплексов меди, близких к структурам кристаллов твердых фаз, и аквахлоркомплексов меди, являющихся поставщиками этих комплексов в процессе роста кристаллов. Выявлена зависимость изменения химического состава и структурного состояния кристаллизующихся растворов от pH среды. Установлено изменение химического состава и структурного состояния кристаллизующихся растворов после роста кристаллов по сравнению с исходным.

Использование экспериментальных, расчетных и литературных данных показало, что в насыщенных растворах системы $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ имеет место недостаток «свободных» молекул воды. Вследствие этого в кристаллизующихся растворах системы наряду с аквахлоркомплекса-

ми меди существуют и хлоридные комплексы меди, характерные для структур кристаллов соответствующих твердых фаз.

Предложены модели химизма процессов кристаллизации всех твердых фаз хлоридной системы, осуществляющиеся путем замены молекул воды во внутренней координационной сфере сольваток комплексов меди на ионы хлора.

Ввиду высокой суммы молей солей компонентов, все кристаллизующиеся растворы представляют собой структурные состояния, характеризующиеся наличием многоядерных структур комплексов (кластеров), за счет которых и осуществляется процесс роста кристаллов. При этом высокая упорядоченность структуры растворов благодаря ионам Cu^{2+} , Cl^- затрудняет рост кристаллов. В системе $\text{KNO}_2\text{--Ba(NO}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$ процесс роста кристалла протекает достаточно легко за счет разупорядочивающего действия на раствор ионов K^+ , $(\text{NO}_2)^-$.

Термодинамический метод, впервые примененный для исследования ряда тройных систем, подтвердил найденный по фазовой диаграмме растворимости оптимальный для роста кристаллов состав маточного раствора.

Различными методами физико-химического анализа исследованы насыщенные растворы и кристаллы твердых фаз систем $\text{Y(Er)(HCOO)}_3\text{--HCOOH--H}_2\text{O}$. Показано, что спектры КР (комбинационного рассеяния) света растворами во включениях кристаллов размером порядка нескольких микрон имеют более высокую степень упорядочения формиатных групп по сравнению с маточным раствором. Близость полос в массивном кристалле и маточном растворе свидетельствует о существовании в них близких по структуре комплексов.

Использованный метод спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) позволил оценить характер перестройки химических связей, происходящей при образовании кристаллов дигидратов формиатов РЗЭ из их насыщенных растворов.

Рассмотрены особенности кристаллизации $\text{KN}_2(\text{D}_2)\text{PO}_4$ в рациональных системах $\text{K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O(D}_2\text{O)}$.

Полученные экспериментальные данные показывают возможности направленно воздействовать на процессы роста кристаллов в сложных иррациональных системах: путем подбора оптимального состава и температуры маточного раствора на основе фазовой диаграммы, изменением pH раствора, разупорядочением структуры растворов за счет введения определенных добавок, повышения температуры и другими способами.

В 11-й главе книги рассмотрены особенности кривых ликвидуса ряда двойных и тройных систем плавкости и принцип нахождения по ним оптимального состава расплава для выращивания совершенных монокристаллов конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся твердых фаз.

Исходя из тождества кривых растворимости и ликвидуса (что показано в основах физико-химического анализа), принято, что оптимальный состав маточного расплава для выращивания совершенных монокристаллов отвечает составу расплава точки на кривой ликвидуса твердой фазы, находящейся в максимальном удалении от точек невариантных равновесий или точек, соответствующих другому составу твердой фазы или структуры.

Рассчитаны составы расплавов для выращивания функциональных монокристаллов по составам невариантных точек кривых ликвидуса 33 конгруэнтно и 12 инконгруэнтно плавящихся твердых фаз 42 диаграмм плавкости двойных оксидных и других систем: алюминатов, германатов, боратов, титанатов, ниобатов, молибдатов, вольфраматов и других элементов различных групп периодической системы.

Проведен анализ более 60 опубликованных работ, содержащих данные по экспериментально найденным составам расплавов для выращивания функциональных монокристаллов. Найдено, что составы расплавов, рассчитанные автором по кривым ликвидуса твердых фаз двойных систем и найденные экспериментально (опубликованные) нестехиометричны, близки по составу и гарантируют выращивание совершенных монокристаллов стехиометрического состава высокого оптического качества. В том случае, когда экспериментально найденный состав расплава отвечает стехиометрии компонентов соединения или близок к составам невариантных точек, получают кристаллы нестехиометрического состава плохого качества.

В главе 12 на основании данных системы $Y_2O_3-Al_2O_3-Nd_2O_3$ автором найдены оптимальные составы расплавов для выращивания монокристаллов алюмо-иттриевого граната (ИАГ) с различным содержанием ионов неодима. Методом Чохральского впервые выращены совершенные монокристаллы Nd:ИАГ с содержанием Nd^{3+} до 2,6 мас. %.

Глава 1

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ НОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ РАСТВОРИМОСТИ

1.1. Экспериментальные исследования насыщенных растворов и твердых фаз тройных систем для выявления оптимальных условий выращивания монокристаллов

Монокристаллы стехиометрического состава крупных размеров и высокого оптического качества необходимы для исследования их физических свойств и применения в технических устройствах. Возможность получения таких монокристаллов обусловлена, главным образом, оптимальным химическим составом кристаллизующего (насыщенного) раствора, присущим ему химическим строением, температурой. Эти условия определяют и выбор метода выращивания монокристаллов.

На рис. 1.1 представлена схема экспериментальных исследований насыщенных (кристаллизующихся) растворов и твердых фаз (кристаллов) ряда тройных систем, которые проводились для нахождения оптимальных условий выращивания монокристаллов твердых фаз. Эти исследования складываются из пяти основных направлений оптимизации процесса роста монокристаллов:

- 1) нахождения оптимальных концентрационных и температурных характеристик насыщенных растворов, необходимых для выращивания в динамическом режиме монокристаллов твердых фаз, по фазовым диаграммам растворимости тройных систем;
- 2) исследования насыщенных растворов и твердых фаз ряда тройных систем методами химического анализа, а также оптическим, термодинамическим и рентгенофазовым методами для выявления моделей химического строения растворов и химизма процессов кристаллизации твердых фаз;
- 3) использования направленного воздействия на оптимизацию процесса роста кристаллов путем разупорядочивания структуры кристаллизующего раствора введением добавок, изменением pH среды, повышением температуры раствора;

- 4) применения оптимальных кинетических параметров роста кристаллов, таких как скорость снижения температуры, режим отбора конденсата, скорость перемешивания раствора, сокращение продолжительности роста кристалла;
- 5) выращивания монокристаллов в динамическом режиме.



Рис. 1.1. Схема экспериментальных исследований

1.2. Основы физико-химического анализа и нахождение оптимальных составов и температур кристаллизующихся растворов

Выращивание из водных растворов монокристаллов сложных соединений различных химических классов зачастую представляет значительные трудности в связи с особенностями их растворения и температурными границами существования.

Поиск, конструирование новых материалов и определение оптимальных условий выращивания кристаллов основано на использовании физико-химических закономерностей кристаллизации твердых фаз в фазовых диаграммах растворимости тройных систем.

На основе физико-химического анализа [1] фазовой диаграммы растворимости тройной системы можно определить термодинамические и кинетические параметры роста кристаллов: характер химического взаимодействия компонентов, приводящего к образованию комплексного соединения, двойной соли либо твердых растворов; количество, химический состав, природу растворимости образовавшихся сложных соединений, температурные пределы их устойчивой кристаллизации. При этом наблюдается зависимость химического состава и физико-

химического состояния насыщенных растворов сложных соединений от концентрации компонентов и температуры, что определяет модели химического состояния кристаллизующихся растворов, химизма роста кристаллов. Фазовая диаграмма позволяет находить оптимальный концентрационный состав насыщенного раствора для роста кристалла твердой фазы и температурные пределы ее кристаллизации. Имеется возможность направленно воздействовать на химизм роста кристаллов путем изменения рН среды, введением добавок, разупорядочивающих структуру раствора. Кинетические параметры роста кристаллов (скорость снижения температуры, частота и объем отбора конденсата, скорость перемешивания раствора) и способ выращивания кристалла также вытекают из физико-химических особенностей конкретной фазовой диаграммы растворимости тройной системы.

Следует отметить, что основой для выращивания в динамическом режиме крупных кристаллов стехиометрического состава и оптического качества является оптимальный состав и температура маточного раствора.

Выращивание кристаллов сложных соединений из растворов тройных систем протекает в динамическом режиме. Значительное количество вещества из раствора расходуется на образование кристалла в результате снижения температуры раствора или его изотермического испарения; при этом меняется химический состав, физико-химическое состояние, температура маточного раствора. С другой стороны, состав твердой фазы (кристалла), образующейся в тройных системах соль–соль–вода, соль–кислота–вода, соль–гидроксид–вода, сложным образом зависит от состава раствора.

В близких диапазонах концентраций компонентов системы возможно образование твердых фаз различного состава. Нередко в тройных системах кроме индивидуальных твердых фаз образуются ряды твердых растворов.

Несмотря на неравновесный характер процесса роста кристалла (хотя и близкий к равновесному вследствие малой скорости снижения температуры или малых объемов отбора конденсата), подходящий метод и оптимальные условия выращивания могут быть достаточно просто и достоверно определены из равновесных фазовых диаграмм растворимости соответствующей системы. Определение оптимальных условий выращивания кристаллов сложных соединений основано на содержащихся в фазовых диаграммах растворимости информации о взаимосвязи составов, структуры и свойств насыщенного раствора и твердой фазы, а также о смещении равновесия в системе при изменении температуры и концентраций компонентов в жидкой фазе.

Необходимость использования фазовой диаграммы растворимости тройной системы (в которой могут формироваться твердые фазы различного состава) обусловлена возможностью нахождения по ней оптимальных термодинамических и кинетических параметров роста кристаллов твердых фаз определенного состава. Отсюда возникает необ-

ходимость тщательного изучения фазовых равновесий в диаграммах растворимости и использования их данных для выращивания монокристаллов твердых фаз.

Противоположный подход к выращиванию кристаллов, кажущийся наиболее простым и доступным, основан на применении в качестве прекурсоров индивидуальных солей и синтезированных сложных соединений.

На всех этапах процесса кристаллизации — от приготовления маточного раствора до выращивания кристаллов — кристаллизующаяся система является термодинамически неравновесной. Поэтому для создания оптимальных условий роста кристаллов в динамическом режиме необходимо: 1) применение маточного раствора определенного и воспроизводимого состава, соответствующего получению кристалла стехиометрического состава, 2) сокращение длительности эволюции от маточного раствора к кристаллу, что обеспечивает получение кристаллов с воспроизводимыми свойствами, 3) использование затравки в виде совершенного кристалла, полученного из маточных растворов, предназначенных для выращивания кристаллов соответствующего состава.

Рассмотрим принцип определения оптимальных условий выращивания кристаллов твердых фаз из фазовых диаграмм растворимости на примере тройных систем $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ (1) [2, 3], $\text{KNO}_3-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ (2) [4, 5], $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{D}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ (3) [6–8]. Системы 1, 2, 3 исследованы методом растворимости, в том числе 1, 2 — оптическим [5, 9–12] и термодинамическим [5, 13–15]. Фазовые диаграммы растворимости систем 1, 2 (рис. 1.2, 1.3) имеют характерные особенности, свойственные многим тройным системам. Эти системы — иррациональные с отсутствием явного максимума на кривых растворимости. Сингулярные секущие не проходят через этот максимум. В этих системах имеет место образование диссоциирующего соединения (в большей или меньшей степени). У некоторых систем максимум настолько плоский, что очень трудно установить, какой состав ему отвечает. Кривые растворимости систем имеют особые невариантные точки, в растворах которых одновременно существуют две фазы различного состава.

Система 3 (рис. 1.4) резко отличается от систем 1, 2 наличием на кривой растворимости ярко выраженного максимума — сингулярной точки. Это рациональная система: при изменении условий равновесия состав сингулярной точки сохраняется и отвечает недиссоциированному химическому соединению и сингулярная секущая проходит через этот максимум.

Исходя из приложения принципа непрерывности к иррациональным системам 1, 2 (при непрерывном изменении концентрации компонентов в системе состав и свойства твердой фазы меняются непрерывно) и особенностей кристаллизации твердой фазы из растворов кривой растворимости системы, автором было принято, что оптимальный состав раствора для кристаллизации твердой фазы гомогенного состава отве-

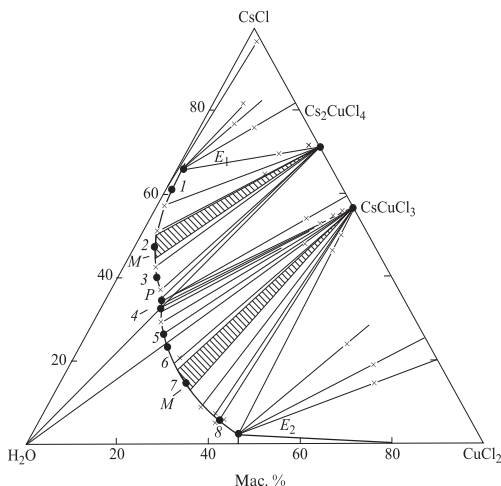


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма растворимости тройной системы $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C [2]

чает составу раствора точки M , расположенной в средней части кривой растворимости и максимально удаленной от точек неинвариантных равновесий, в которых сосуществуют две фазы разного химического состава.

Эта точка отвечает оптимальному соотношению компонентов, присущему химическому составу твердой фазы, и соответствует ее максимальному содержанию в растворе, т. е. эта точка является максимумом (скрытым) концентраций на кривой растворимости. В составах растворов, расположенных в направлениях к точкам $E_{1,2}$ и P , уменьшается содержание твердой фазы, но увеличивается содержание примеси другой фазы. Например из растворов, расположенных ближе к точке E_2 , кристаллизуется твердая фаза CsCuCl_3 с примесью CuCl_2 , а ближе к P — CsCuCl_3 с примесью Cs_2CuCl_4 (рис. 1.2).

1.2.1. Иррациональная система $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ (50°C) [2].

В табл. 1.1 представлены данные по растворимости в тройной системе $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C .

На кривых растворимости этих твердых фаз (рис. 1.2) максимума не наблюдается. Однако, несмотря на сглаженный вид кривых растворимости, представляет интерес рассмотреть характер изменения

Таблица 1.1

Растворимость в тройной системе CsCl–CuCl₂–H₂O при 50 °C [2]

№ точки		Жидкая фаза, мас. %				Остаток, мас. %				Твердая фаза
		CsCl	CuCl ₂	H ₂ O	CsCl/ CuCl ₂	CsCl	CuCl ₂	H ₂ O	CsCl/ CuCl ₂	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1*	1	68,85	0,55	30,60	125,2	98,46	1,54		63,94	CsCl + Cs ₂ CuCl ₄ (E ₁)
	2	65,92	0,58	33,25	113,7					Cs ₂ CuCl ₄
	3	63,00	0,60	36,40	105,0					— « —
	4	58,12	0,61	41,27	95,3	72,48	25,68	1,86	2,73	— « —
	5	56,41	0,63	42,96	89,5	70,53	20,78	8,69	3,39	— « —
	6	55,30	3,31	41,40	16,7					— « —
	7	51,95	3,04	45,01	17,0	65,35	20,32	14,33	3,22	— « —
	8	49,77	4,53	45,30	10,9					— « —
2*	9	47,60	6,02	45,35	7,91					— « —
3*	10	42,73	7,07	50,20	6,04	60,50	25,48	5,02	2,73	— « —
4*	11	37,15	11,42	51,43	3,25	72,36	27,64		2,61	— « —
5*	12	34,17	12,75	53,09	2,75					— « —
	13	34,34	12,49	53,17	2,68	53,62	35,17	11,21	1,52	Cs ₂ CuCl ₄ + CsCuCl ₃ (P)

Таблица 1.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5*		33,54	13,78	52,68	2,75	56,50	42,43	1,07	1,33	CsCuCl ₃
		33,92	13,50	52,58	2,43	56,19	40,68	3,13	1,37	— « —
	4	29,49	15,04	55,47	1,96	53,15	40,46	6,38	1,31	— « —
	5	27,69	16,72	55,49	1,66	49,54	37,09	13,37	1,34	— « —
6*	6	24,80	17,72	57,46	1,40					— « —
	7	23,35	18,22	58,43	1,18					— « —
	8	22,63	18,47	58,90	1,23					— « —
	9	21,90	18,72	59,38	2,51	48,85	40,55	10,60	1,21	— « —
7*	10	19,80	20,67	59,53	0,98					— « —
	11	17,72	22,62	59,66	0,58					— « —
	12	13,54	26,51	59,95	0,51					— « —
	13	9,36	30,40	60,24	0,30					— « —
8*	14,	6,08	49,84	53,08	0,15	37,75	50,56	11,69	0,75	— « —
		2,56	45,67	51,77	0,06	18,90	67,23	13,87	0,28	CsCuCl ₃ + CuCl ₂ · 2H ₂ O (<i>E</i> ₂)

* Составы также приведены в табл. 1.3 и на рис. 1.2.

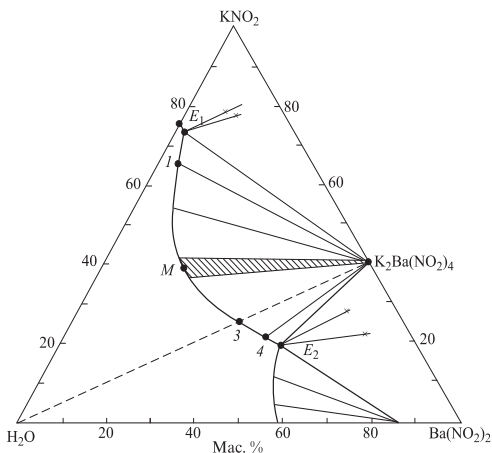


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма растворимости тройной системы $\text{KNO}_3\text{--Ba(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$ [5]

химического состава насыщенных растворов вдоль кривых растворимости твердых фаз и остатков. Наблюдается постепенное и равномерное изменение составов насыщенных растворов и остатков по всей кривой растворимости CsCuCl_3 от точек P до $E_{1,2}$. Составы между точками 1–9 характеризуются избытком CsCl , от точек 11 и ниже — избытком CuCl_2 . Составы раствора и остатка точки 10 отличаются от ближайших значений скачком в содержании компонентов на $\sim 2\%$, отсутствием избытка хлорида цезия и появлением избытка хлорида меди.

Состав точки 10, максимально удаленной от точек E_2 и P , можно принять за оптимальный, гарантирующий получение гомогенных кристаллов CsCuCl_3 в максимальном их количестве. Составы растворов, лежащих на кривой от M до E_2 , имеют избыток CuCl_2 и недостаток CsCl , поэтому кристаллизующиеся остатки из этих растворов гетерогенны ($\text{CsCuCl}_3 + \text{Cs}_2\text{CuCl}_4$) и выпадают в меньшем количестве. Можно предположить, что оптимальный состав маточного раствора для выращивания кристалла CsCuCl_3 находится в пределах $22,63 - 17,72 = 4,91$ мас. % CsCl и $22,62 - 18,47 = 4,15$ мас. % CuCl_2 .

Наблюдается также постепенное изменение состава раствора по кривой растворимости от E_1 до P с избытком CsCl . От состава точки 1 до точки 7 наблюдается резкое уменьшение избытка CsCl . Состав раствора точки 9 отличается от составов 10, 8, и эту точку можно

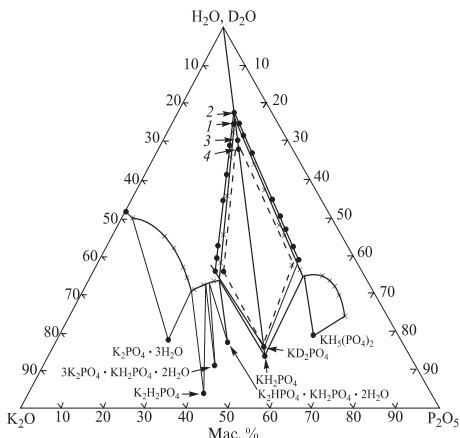


Рис. 1.4. Изотермы растворимости KNH_2PO_4 системы $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C ($-\times-\times-\times-\times-$); KD_2PO_4 системы $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{D}_2\text{O}$ при 25°C ($-\bullet-\bullet-\bullet-$) и при 50°C ($----$): 1 — состав насыщенного раствора KNH_2PO_4 при 50°C ; 2 — точка насыщения KD_2PO_4 при 25°C ; 3 — предполагаемая точка насыщения KD_2PO_4 при 50°C ; 4 — точка, отвечающая пересыщению раствора KNH_2PO_4 в системе $\text{KNH}_2\text{PO}_4-\text{D}_2\text{O}$ при 50°C [8]

принять за состав M , максимально удаленный от точек E_1 и P . Можно предположить, что оптимальный состав маточного раствора для выращивания кристаллов Cs_2CuCl_4 отвечает составу точки 9. Этот состав соответствует точке M , максимально удаленной от точек E_1 и P , и находится в пределах $49,77 - 42,73 = 7,04$ мас. % CsCl , $7,07 - 4,53 = 2,44$ мас. % CuCl_2 .

1.2.2. Иррациональная система $\text{KNO}_2-\text{Ba}(\text{NO}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ (50°C)

[4]. Система характеризуется образованием конгруэнтно растворяющейся твердой фазы $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_2)_4$ и наличием сглаженной кривой растворимости (рис. 1.3). Ход изменения состава насыщенного раствора вдоль кривой растворимости (E_1-E_2) и составов остатков аналогичен системе $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. Состав насыщенного раствора (точка M) для выращивания гомогенных кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_2)_4$ отвечает точке 2, расположенной в средней части кривой растворимости E_1-E_2 : 39,14 мас. % KNO_2 , 18,93 мас. % $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, 41,93 мас. % H_2O .

1.2.3. Рациональная система $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{D}_2\text{O}$ (H_2O) (50°C)

[6]. Это рациональная система с наличием ярко выраженного мак-

симула, соответствующего сингулярной точке, что указывает на отсутствие диссоциации твердой фазы в растворе (рис. 1.4). Это редко

Таблица 1.2

Изотерма растворимости тройной системы $K_2O-P_2O_5-D_2O$ при $50^\circ C$ [6]

Состав жидкой фазы, мас. %				Состав ос- татка, мас. %		Твердая фаза
P_2O_5	K_2O	D_2O	K_2O/D_2O	P_2O_5	K_2O	
28,50	34,70	36,80	1,22	38,49	39,87	$2KD_2PO_4 \cdot D_2O + KD_2PO_4$
29,42	35,44	35,14	1,21	45,52	35,06	KD_2PO_4
22,16	23,03	54,81	1,04	46,27	32,54	— « —
17,27	14,83	67,85	0,86	50,52	35,43	— « —
13,77*	9,37	76,86	0,68	46,42	31,73	— « —
18,45	9,85	71,70	0,53	50,82	33,76	— « —
21,77	10,39	67,80	0,50	48,94	32,28	— « —
26,35	10,70	62,95	0,41	48,84	32,05	— « —
34,33	11,65	54,02	0,34	49,43	31,56	— « —
40,35	12,63	47,02	0,31	51,03	31,97	— « —
42,73	13,33	43,94	0,31	50,49	29,07	— « —
46,40	14,35	39,25	0,30	51,06	31,62	— « —
46,42	14,10	39,48	0,30	50,85	30,03	— « —
46,78	13,40	39,82	0,29	56,77	18,49	— « —

* Состав сингулярной точки

встречающийся тип кривой растворимости. Область кристаллизации $KN_2(D_2)PO_4$ ограничена практически двумя прямолинейными ветвями, пересекающимися в сингулярной точке. Наблюдается линейное изменение концентрации компонентов вдоль ветвей растворимости. Состав сингулярной точки находится в средней части кривой растворимости, максимально удален от точек E_1 , E_2 и соответствует оптимальному соотношению компонентов в растворе для выращивания гомогенных кристаллов гидро- и дигидрофосфатов. Исходя из приведенных данных, выращивание кристаллов KN_2PO_4 возможно из растворов KN_2PO_4 (насыщенных, пересыщенных), из растворов состава сингулярной точки компонентов K_2O , P_2O_5 , H_2O (более экономичный метод). Рост кристаллов KD_2PO_4 возможен из растворов состава сингулярной точки компонентов K_2O , P_2O_5 , D_2O , а также из растворов KN_2PO_4 и D_2O .

Составы этих растворов указаны в табл. 1.2 и легко определяются из данных фазовых диаграмм растворимости.

Рассмотрение приведенных данных показывает, что сложное соединение определенного состава кристаллизуется из насыщенных растворов всей кривой растворимости. Однако из насыщенных растворов, расположенных в средней части кривой растворимости, кристаллизуются твердые фазы гомогенного состава в максимальном количестве. Чем ближе составы исходных растворов к составам неинвариантных точек, тем сильнее отличается соотношение компонентов в растворе от стехиометрического соотношения компонентов в твердой фазе. Компонент, находящийся в растворе в избытке, выполняет роль примеси, входящей в кристалл, нарушает его стехиометрию и вызывает образование дефектов.

Термодинамическое исследование хлоридной и нитритной систем показало, что для состава раствора, находящегося в средней части кривой растворимости, характерно максимальное значение термодинамического потенциала соответствующей твердой фазы [5, 13–15].

Для ряда тройных систем спектры поглощения насыщенных растворов, составы которых отвечают средней части кривых растворимости твердых фаз, указывают на присутствие комплексов, соответствующих структурным элементам выращиваемых кристаллов, а в растворах, отвечающих точкам неинвариантных равновесий, такие комплексы не обнаружены (рис. 1.5, рис. 1.6) [9, 10]. В растворах, составы которых расположены в средней части кривой растворимости, имеются одноклассные комплексы [16], а для участков кривой растворимости вблизи точек неинвариантных равновесий — разнотипные (метастабильное состояние растворов) [17]. Таким образом, насыщенные растворы с оптимальным соотношением компонентов характеризуются еще и оптимальной концентрацией структурных элементов, присущих составу и структуре выращиваемого кристалла.

Проведены исследования зависимости состава и качества выращенного кристалла от положения точек, отвечающих составу исходного раствора на кривой растворимости соответствующей твердой фазы (табл. 1.3). Из маточных растворов различных составов, расположенных на кривых растворимости твердых фаз систем $\text{CsCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$, выращены кристаллы твердых фаз в динамическом режиме. Для конгруэнтно кристаллизующихся твердых фаз CsCuCl_3 , $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ составы маточных растворов отвечают точкам 5, 8 (рис. 1.2) и 1, 4 (рис. 1.3), расположены на кривых растворимости вблизи точек неинвариантных равновесий; составы точек 7 (рис. 1.2) и 2 (рис. 1.3) отвечают средним точкам на кривых растворимости; составы точек 6 и 3 находятся в точках пересечения прямой двойная соль — вода с кривой растворимости. Из растворов, содержащих стехиометрию компонентов $\text{CsCl}:\text{CuCl}_2=1:1$ для CsCuCl_3 , $\text{KNO}_3:\text{Ba}(\text{NO}_3)_2=2:1$ для $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, а также из растворов составов 1, 3, 5, 6, 8 (рис. 1.2) и 1, 3, 4 (рис. 1.3) получены

Таблица 1.3

Составы маточных растворов в различных точках кривых растворимости, интервал температур кристаллизации и характеристика кристаллов

Система	Кристалл	Номер точки	Состав раствора, мас. %			$\Delta t_{\text{кр.}}, ^\circ\text{C}$	Характеристика кристалла
			CsCl	CuCl ₂	H ₂ O		
CsCl–CuCl ₂ –H ₂ O	Cs ₂ CuCl ₄	1	63,00	0,60	36,40	48–24	CsCl + Cs ₂ CuCl ₄ оптического качества 41 × 18 × 28 мм [3] CsCl + Cs ₂ CuCl ₄ — « — — « — — « — плохого качества оптического качества 52 × 28 × 30 мм [3] плохого качества
		2	47,60	6,02	46,35	— « —	
	CsCuCl ₃	3	37,15	11,42	51,43	— « —	
		4	34,00	13,00	53,00	— « —	
		5	29,49	15,04	55,47	50–25	
		6	24,00	19,00	57,00	— « —	
		7	19,81	27,3	52,88	— « —	
		8	6,08	40,84	53,08	— « —	
KNO ₂ –Ba(NO ₂) ₂ –H ₂ O	K ₂ Ba(NO ₂) ₄		KNO ₂	Ba(NO ₂) ₂	H ₂ O	50–23 — « — — « — — « —	K ₂ Ba(NO ₂) ₄ + KNO ₂ оптического качества 30 × 24 × 22 мм [5] плохого качества K ₂ Ba(NO ₂) ₄ + Ba(NO ₂) ₂
		1	66,80	2,87	30,33		
		2	39,14	18,93	41,93		
		3	25,10	37,85	37,05		
K ₂ O–P ₂ O ₅ –D ₂ O	KD ₂ PO ₄		K ₂ O	P ₂ O ₅	D ₂ O (H ₂ O)	— « — — « —	оптического качества — « — [7, 8]
		3	12,00	18,80	69,20		
K ₂ O–P ₂ O ₅ –H ₂ O	KH ₂ PO ₄	1	12,00	15,00	73,00	— « —	