

УДК 535, 548

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ СПЕКТРІВ КРИСТАЛІВ $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

І. Половинко, С. Рихлюк, В. Коман

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна  
rykhlyuk@gmail.com*

Запропоновано оригінальний спосіб вирощування мішаних кристалів солей Туттона. Досліджено оптичні спектри поглинання кристалів  $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $x = 0; 0,2; 0,4$ ). Розраховано силу кристалічного поля  $D_q$  та параметр Рака  $B$ . Доведено можливість використання кристалів такого типу з вмістом іонів нікелю як ефективних оптичних фільтрів УФ-діапазону в оптоелектронних пристроях. Зокрема, з'ясовано, що в разі збільшення вмісту магнію в таких кристалах збільшується пропускання в УФ-діапазоні ( $\lambda = 220\text{--}270$  нм).

*Ключові слова:* оптичні фільтри, спектри оптичного поглинання, солі Туттона.

Пошук ефективних фільтрів для видимого, УФ- та ІЧ-випромінювання привертає до себе увагу досить багатьох дослідників [1–7]. Такими елементами можуть слугувати кристали нікелю сульфату гексагідрату  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (NSH), які мають високий коефіцієнт пропускання та чітко виражені смуги поглинання з максимумами за 300, 500 та 850 нм [1]. Однак у разі практичного використання цих кристалів виникають проблеми, пов'язані з термостабільністю, оскільки їхня температура дегідратації становить 346 К [2]. Тому потрібно шукати нові оптичні кристали, які б мали ширший діапазон фільтрації та ліпшу термостабільність. Окрім названих вимог, матеріали для фільтрів повинні мати порівняно великі розміри, та специфічні оптичні характеристики без неконтрольованих домішок та дефектів. Частково ці проблеми можна вирішити за допомогою кристалів  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KNSH) [2], що належать до групи, названої солями Туттона, які досить інтенсивно досліджують [5]. Вони прозорі в інтервалі 200–1 500 нм (пік пропускання спостерігають у спектральному діапазоні 220–270 нм, він сягає 85%) та можуть бути використані як оптичні фільтри в цьому діапазоні [2]. Також ці кристали мають більшу температурну стабільність порівняно з NSH, оскільки їхня температура плавлення  $T = 370$  К. Раніше виконане дослідження оптичних спектрів інших солей Туттона:  $FeNi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (FNSH) [3],  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (ANSH) [4],  $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KFSH) [6],  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KCSH) [7], свідчать про перспективність подальшого вивчення цієї групи для пошуку кристалів, які можна використовувати як оптичні фільтри.

Зазвичай для отримання кристалів солей Туттона забезпечують кислотність середовища розчину шляхом додавання соляної кислоти HCl. Зокрема, під час

вирощування кристалів KNSH кислотність становила  $\text{pH} = 2$ . Однак додавання кислоти  $\text{HCl}$  в розчин спричиняє утворення більшої кількості дефектів у вирощених кристалах. Як відомо, такі дефекти погіршують оптичні властивості кристалів, тому виникає проблема пошуку інших способів отримання солей Туттона. Досліджувані нами кристали  $\text{K}_2\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (KMgNSH) ( $x=0; 0,2; 0,4$ ) вирощені методом випаровування з водного розчину суміші солей  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , взятих у відповідному співвідношенні.

Найцікавішими для дослідників сьогодні є кристали KNSH, які мають вікна прозорості в спектральних ділянках 230–330 та 650–700 нм [3–10]. Факт близьких іонних радіусів для  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$  (0,72 та 0,69 Å, відповідно) забезпечує добре взаємне ізоморфне заміщення в разі вирощування кристалів KMgNSH. Подібні дослідження вже виконані для серії змішаних кристалів  $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0; 0,4; 0,8; 1$ ) [8].

Спектри оптичного поглинання досліджували за допомогою спектрометра Shimadzu UV-3600 в діапазоні 200–830 нм з кроком 0,2 нм. Отримані графічні результати зображені на рис. 1.

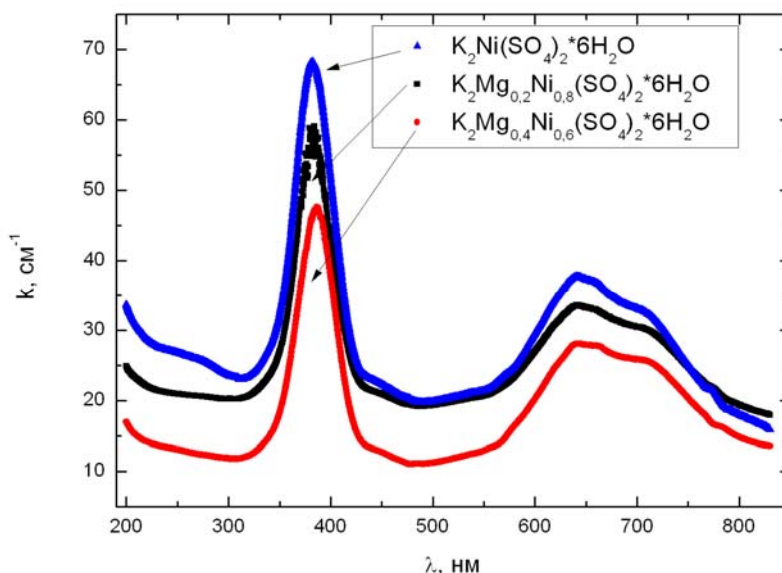


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання мішаних кристалів солей Туттона  $\text{K}_2\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0; 0,2; 0,4$ )

Як бачимо з рис. 1, найбільше поглинання спостерігають в кристалах з максимальним вмістом іонів нікелю, що досить просто пояснити його електронною конфігурацією. У разі зменшення в кристалах іонів нікелю смуги поглинання поступово втрачають інтенсивність та набувають мінімального значення для кристалів шеніту  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для детального опису енергетичної будови розглянемо зображений на рис. 2 спектр поглинання кристала  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . У ньому спостерігають дві основні смуги на частотах 15 650 і 25 900  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно. Якщо розбити цей спектр на складові,

то побачимо, що він містить шість смуг. Найінтенсивніша спостережена за частоти  $25\,904\text{ cm}^{-1}$ , найменш інтенсивна – за частоти  $23\,616\text{ cm}^{-1}$ .

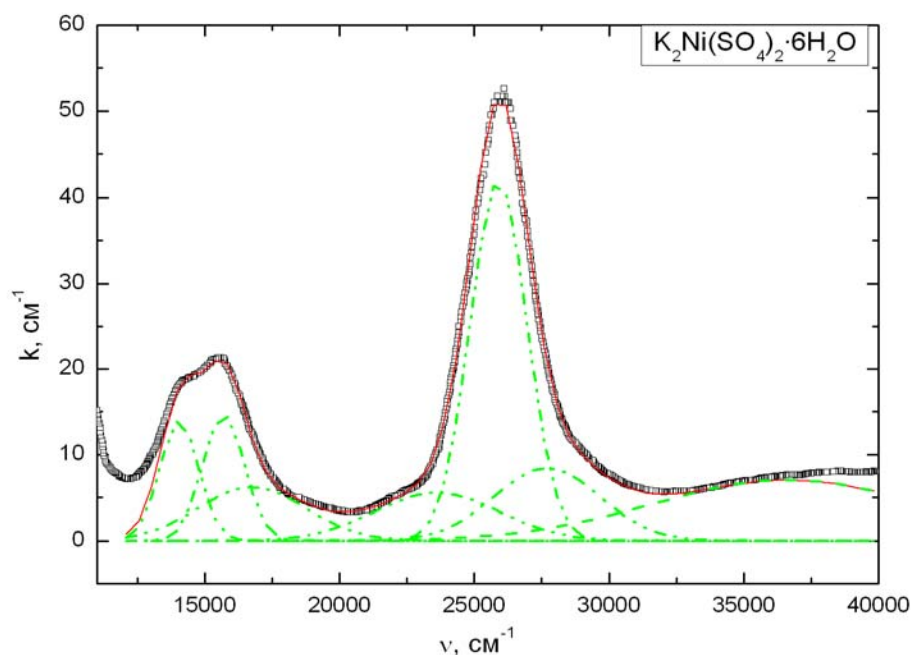


Рис. 2. Спектр оптичного поглинання для кристала  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Штрих-пунктирними лініями позначені смуги з гаусовим контуром, на які розбивається спектр

Детальний аналіз кореляційних енергетичних діаграм (рис. 3, *a*) та елементарних смуг поглинання, положення максимумів інтенсивностей яких показано на рис. 3, *б*, дають змогу стверджувати, що йони нікелю перебувають в октаедричному оточенні. Частоти  $\nu_2$  та  $\nu_3$  слугували вихідними даними для розрахунку сили кристалічного поля  $D_q$  та параметра Рака  $B$ . Силу кристалічного поля обчислювали за співвідношеннями енергій переходів для йонів з основними термами  $T_1$  [9]. Розрахований параметр  $B$  становить  $311\text{ cm}^{-1}$ ,  $D_q = 1\,231\text{ cm}^{-1}$ .

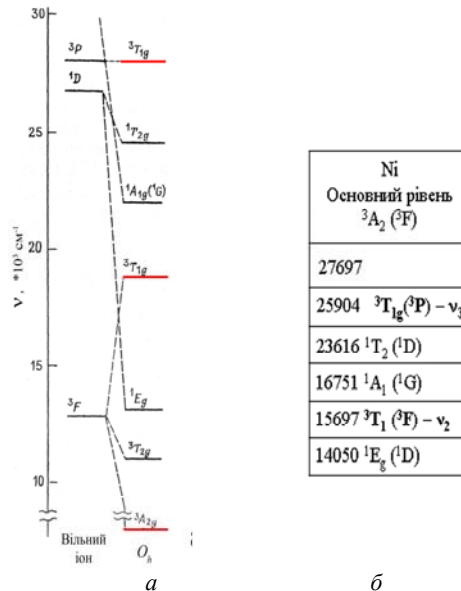


Рис. 3. Кореляційна діаграма для йона Ni в октаедричному оточенні (а) та ідентифікація основних смуг поглинання кристалу KNSH (б)

Отже, досліджені змішані кристали солей Туттона  $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $x = 0; 0,2; 0,4$ ) можна використовувати як ефективні оптичні фільтри для пристроїв оптоелектроніки. Причому пропускання таких сполук в УФ-діапазоні можна регулювати вмістом іонів нікелю у вихідній суміші солей, що використовують для вирощування монокристалів. У разі збільшення вмісту магнію пропускання збільшується в УФ-діапазоні для  $\lambda = 220\text{--}270$  нм та у видимому діапазоні для  $\lambda = 220\text{--}270$  та  $450\text{--}550$  нм.

1. Su G., He Y., Li Z. et al. Directional solution growth of cylindrical a-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O crystal // J. Cryst. Growth. 2000. Vol. 213. P. 99–102.
2. He Y., Chen J., Su G. et al. Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization // J. Cryst. Growth. 2001. Vol. 233. P. 809–812.
3. Su G., Zhuang X., He Y., Li Z. et al. A new single crystal of iron nickel sulfate twelvahydrate (FNSH) used as optical bandpass filters // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 243. P. 238–242.
4. Su G., Zhuang X., He Y., Li Z. et al. Ammonium nickel sulfate hexahydrate crystal: a new ultraviolet light filter // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35. P. 2652–2655.
5. Kirfel A., Klapper H., Schäfer W. et al. The crystal structure of Tutton's salt type  $K_2Co(H_2O)_6(SO_4)_2$ . A combined X-ray and neutron study // Z. Kristallogr. 1998. Vol. 213. P. 456–460.
6. Ballirano P., Belardi G. Rietveld refinement of the Tutton salt  $K_2[Fe(H_2O)_6](SO_4)_2$  // Acta Cryst., E62 (2006) 58–60.

7. *Whitnall J. M., Kennard C. H.* The Stereochemistry of Tutton's Salts  $X_2[M(H_2O)_6](YO_4)_2$  // *J. Sol. State Chem.* 1977. Vol. 22. P. 379–383.
8. *Половинко И. И., Рыхлюк С. В., Коман В. Б., Карбовнык И. Д.* Модификация оптических спектров смешанных кристаллов  $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2009. Т. 76. № 1. С. 126–130.
9. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 2. М.: Мир, 1987. 443 с.

**INVESTIGATION OF OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF  
 $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  CRYSTAL**

**I. Polovynko, S. Rykhlyuk, V. Koman**

*Ivan Franko National University of L'viv  
Tarnavsky Str., 107, UA-79017 Lviv, Ukraine  
rykhlyuk@gmail.com*

The original growth method of the Tutton salts mixed crystals is offered. Optical absorption spectra of  $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $x = 0; 0,2; 0,4$ ) crystals were investigated in this work. of the crystal field strength  $D_q$  and Rakah parameter  $B$ . Possibility of the usage of such crystals with nickel ions as effective optical filters in UV range in optoelectronic devices is shown. Transmittance for UV range  $\lambda = 220-270$  nm in investigated crystals is increasing while concentration of magnesium is increasing.

*Key words:* optical filter, absorption spectra, Tutton salts.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ  
 $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**

**И. Половинко, С. Рыхлюк, В. Коман**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франка  
ул. Ген. Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина  
rykhlyuk@gmail.com*

Предложено оригинальный способ выращивания смешанных кристаллов солей Туттона. Исследовано оптические спектры поглощения кристаллов  $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $x = 0; 0,2; 0,4$ ). Рассчитана сила кристаллического поля  $D_q$  и параметр Рака  $B$ . Показана возможность использования кристаллов такого типа с содержанием ионов никеля в качестве эффективных оптических фильтров УФ-диапазона в оптоэлектронных устройствах. В частности установлено, что при увеличении содержания магния в таких кристаллах увеличивается пропускание в УФ-диапазоне для  $\lambda = 220-270$  нм.

*Ключевые слова:* оптические фильтры, спектры оптического поглощения, соли Туттона.

Стаття надійшла до редколегії 18.05.2009

Прийнята до друку 30.06.2009