

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Натальи Андреевны Васильевой «Рост, структура и свойства смешанных
кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и оптические элементы на их основе»,
представленную на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.3.20 – кристаллография,
физика кристаллов

Диссертационная работа Натальи Андреевны Васильевой посвящена разработке методов выращивания кристаллов твердых растворов $K_2(Ni_xCo_{1-x})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (далее KCNSH) высокого оптического качества и созданию на их основе солнечно-слепых оптических фильтров. Актуальность проведенного исследования не вызывает сомнения, так как полученные результаты вносят вклад в развитие монофотонных технологий, создание которых позволяет подойти с новых позиций к развитию многих высокотехнологичных областей народного хозяйства — авиации, космоса, химической промышленности, транспортировки энергии, экологии, геологоразведки, медицины и др. Важность этой работы подтверждается тем, что она была поддержана двумя грантами РФФИ (2010 – 2012; 2011 – 2012) и грантом РНФ (2015 – 2019).

Автор работал над диссертацией много лет и выполнил огромный объем экспериментальной и теоретической работы, решая задачи, направленные на установление связей между составом, реальной структурой, свойствами и условиями выращивания кристаллов KCNSH. Были исследованы фазовые равновесия в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ и определены условия кристаллизации твердых растворов KCNSH; выявлены основные типы дефектов кристаллов KCNSH и изучены механизмы и условия их образования., установлено их влияние на функциональные свойства исследуемых твердых растворов. В отличие от

большинства авторов работ, направленных на решение различных материаловедческих задач, соискатель, получив интересные фундаментальные результаты по связям между составом исследуемых кристаллов, условиями их выращивания, дефектностью и физическими свойствами не остановился на этом, не отделался дежурной фразой о том, что полученные фундаментальные результаты вносят свой вклад в создание научной основы для создания новых оптических материалов. Н.А. Васильева пошла дальше. Она выявила условия получения крупных (диаметром до 32 мм) кристаллов KCNSH высокого совершенства и вырастила их. Затем из этих кристаллов были изготовлены оптические элементы и проведено сравнение их оптических характеристик с характеристиками известных оптических фильтров УФ-С диапазона, которое показало, что оптические элементы из исследуемых кристаллов обладают лучшими оптическими характеристиками в сравнении с используемыми на данный момент кристаллами, а также более высокой температурой начала дегидратации.

Таким образом, проведенные соискателем фундаментальные исследования реальной структуры твердых растворов KCNSH и механизмов их образования позволили получить важный практический результат: создать оптические фильтры УФ-С диапазона с наилучшими на сегодняшний день параметрами фильтрации, которые могут быть использованы как в составе УФ-С детектора «Корона», производимого АО НТЦ «Реагент», так и в составе новых УФ-С детекторов, обеспечивая улучшение их технических характеристик.

Важно отметить, что разработанные методологические основы выращивания смешанных кристаллов KCNSH могут быть использованы для создания функциональных элементов на основе и других смешанных кристаллов, что выводит значимость полученных результатов за рамки достижения конкретных целей данной работы.

Диссертационная работа Н.А. Васильевой написана очень обстоятельно. Она состоит из введения, семи глав, выводов и списка

литературы. Общий объем рукописи 219 страниц, в ней 121 рисунок и 26 таблиц. Список цитируемой литературы включает 139 наименований.

В первой главе приводится анализ литературных данных о свойствах кристаллов, пригодных для использования в качестве материалов для оптических фильтров УФ-С диапазона. Подробно описываются модели механизмов образования смешанных кристаллов и возможности их получения из водных растворов. В конце главы на основе анализа литературных данных делается вывод о том, что на данный момент процессы дефектообразования в смешанных кристаллах до конца не исследованы, методы их роста не разработаны и кратко формулируются недостаточно изученные проблемы, решение которых рассматривается в последующих главах.

Во второй главе дается описание использованных в работе методов получения и исследования кристаллов KCNSH.

Третья глава посвящена результатам исследования условий кристаллизации, структурных особенностей и основных свойств кристаллов KCNSH. Приведены результаты исследования кинетики их роста и определения кинетических коэффициентов ступеней. Описано получение кристаллов традиционным методом снижения температуры раствора. Обсуждаются результаты уточнения кристаллических структур твердых растворов с различным содержанием Co и Ni, и реальная структура кристаллов. Показано, что секториальная неоднородность является наиболее существенным источником упругих напряжений, трещин и включений раствора, которые приводят к ухудшению оптических характеристик кристаллов.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию секториальной и зонарной неоднородностей смешанных кристаллов KCNSH и способам их устранения. Эта глава является основной по объему изложенного экспериментального материала. В ней показано, что величины секториальной и зонарной неоднородностей в смешанных кристаллах KCNSH могут

достигать высоких значений. Описан комплекс мер, позволяющий достичь постоянства состава кристалла в процессе роста, что позволяет стабильно выращивать смешанные кристаллы KCNSH с различным соотношением изоморфных компонентов ([KCSH]:[KNSH]) высокого оптического качества. Показано, что несмотря на улучшенные характеристики, смешанные кристаллы демонстрируют высокую хрупкость при механической обработке, что указывает на наличие у них дополнительных видов неоднородностей – мозаичной и радиальной.

Результаты изучения механизмов образования этих неоднородностей и поиска способов их устранения представлены в следующих главах работы. .

В пятой главе даны результаты исследования обменных процессов при росте смешанных кристаллов, являющихся причиной их мозаичной неоднородности. С помощью метода лазерной интерферометрии показано, что при росте с переохлаждением $\Delta T \geq 2$ °C обменные процессы удается подавить, и мозаичная неоднородность смешанных кристаллов практически отсутствует.

В шестой главе рассматривается неоднородное распределение изоморфных компонентов вдоль грани кристалла, т.е. радиальная неоднородность. С помощью математического моделирования процессов массопереноса при росте кристалла показано, что способ подачи и скорость потока влияет на однородность распределения солей вдоль грани. Более равномерное распределение компонентов в растворе и, соответственно, в кристалле обеспечивает подача раствора с закруткой потока. В этой же главе приведены результаты определения величины реальных значений радиальной неоднородности кристаллов KCNSH, подтверждающие теоретические расчеты.

Седьмая глава является заключительной и подводит итог всех проведенных исследований. В ней четко сформулированы условия роста, которые обеспечивают получение смешанных кристаллов KCNSH высокого оптического качества. Этот результат имеет большое практическое значение,

поскольку оптические элементы из кристаллов KCNSH обладают лучшими оптическими характеристиками по сравнению с используемыми на данный момент кристаллами и более высокой температурой начала дегидратации.

Основные результаты диссертационной работы Н.А. Васильевой достаточно полно представлены в публикациях автора. По теме диссертации опубликовано 14 статей в рецензируемых журналах, включенных в международные системы цитирования Scopus и Web of Science; зарегистрирован 1 патент. Все результаты апробированы на представительных Международных и Российских конференциях.

В целом, можно констатировать, что диссертация Н.А. Васильевой является законченным научным исследованием. Её отличительными особенностями являются широта и глобальность решенных диссертантом методически сложных фундаментальных и прикладных задач, взаимосвязь и взаимодополняемость всех полученных результатов, а также очень большой объем проведенных экспериментальных и теоретических исследований. Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнения. Особо хочется отметить обстоятельность представления работы, которую предваряет достаточно полный литературный обзор, знакомящий читателя с современным состоянием изученности проблемы. Особое внимание в нем уделяется недостаточно ясным к моменту начала данного исследования вопросам, что позволяет оценить значимость решенных Н.А. Васильевой задач и её вклад в их решение.

Вопросы и замечания.

1. Методической главой в диссертации является глава 2, в которой описаны методы получения и исследования кристаллов KCNSH. Но в других главах тоже много разделов, в которых описаны использованные экспериментальные и расчетные методические подходы. По мнению рецензента эти разделы составляют не менее 50% от всего объема работы. Они, безусловно, очень важны, но такое

представление материала очень затрудняет восприятие полученных результатов.

2. В работе качественно описана морфология синтезированных кристаллов, но, к сожалению отсутствует объяснение (даже предположительное) анизотропии скоростей роста граней (стр.92), а также разной скорости роста одних и тех же граней и, соответственно, разной морфологии у синтезированных смешанных кристаллов и кристаллов крайних членов изоморфного ряда (стр. 93).

3. Результаты уточнения структур трех кристаллов KCNSH, полученных методом спонтанной кристаллизации из растворов с различным соотношением Ni/Co а также двух кристаллов крайних членов изоморфного ряда (раздел 3.4) представлены в работе очень неполно и вызывают множество вопросов.

- Не ясно на основе каких данных (химия , PCA) получены формулы исследованных кристаллов (табл. 3.4) и подчиняется ли их состав зависимости «раствор-кристалл», представленной на рис. 3.2.

- В диссертации не приведены статистические параметры (r , S), характеризующие качество уточнений, нет ни таблицы длин связей, ни анализа их корреляций с величиной Ni/Co. Дан только диапазон изменений выборочных межатомных расстояний, что, как видно на примере разнонаправленных вариаций параметров ячейки (табл. 3.5), которые не во всех случаях можно объяснить значениями соотношения Ni/Co, не достаточно.

- Интересный вывод о том, что NiO₆-октаэдры менее искажены, чем CoO₆-октаэдры не подкреплён расчетами их линейных и угловых искаженностей.

- Утверждение что замещения в октаэдрической позиции исследуемых твердых растворов не приводят к заметным изменениям в окружении катионов калия и серы чрезвычайно неопределенно и весьма спорно. Для того чтобы в этом разобраться надо проанализировать влияние

соотношения Ni/Co на водородные связи между октаэдрами и тетраэдрами, а также сосчитать искаженности не только октаэдров, но и тетраэдров.

Все сказанное выше говорит о том, закономерности трансформации кристаллической структуры кристаллов KCNSH при изменении соотношения Ni/Co требуют дальнейшего изучения и осмысления.

4. В работе не приводятся значения показателей преломления синтезированных смешанных кристаллов в УФ-С диапазоне (в области прозрачности), которые были бы очень полезны в будущем при проектировании новых УФ-С детекторов с улучшенными техническими характеристиками за счет использования просветлённых фильтров на основе кристаллов $K_2(Ni_xCo_{1-x})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Реально ли это осуществить в будущем или есть объективные препятствия?

Приведенные выше вопросы и замечания не затрагивают концептуальную значимость представленной диссертации.

Диссертационная работа Н. А. Васильевой «Рост, структура и свойства смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и оптические элементы на их основе» полностью удовлетворяет требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, а ее автор Наталья Андреевна Васильева заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20 (01.04.18) – кристаллография, физика кристаллов.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры
кристаллографии Института наук о
Земле Санкт-Петербургского

государственного университета,
доктор геолого-минералогических
наук

199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб. 7/9
e-mail: o.frank-kamenetskaia@spbu.ru
Тел.: +7 (921)-331-68-02

Согласна на обработку персональных данных.

Франк-Каменецкая
Ольга Викторовна

«01» __июня_2022 года

ПОДПИСЬ РУКИ
УДОСТОВЕРЯЮ

Франк-Каменецкой О. В.

НАЧАЛЬНИК УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
Морозова С. В.

01 ИЮН 2022

