

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

НИТУ «МИСиС»,

доктор технических наук, профессор

М.Р. Филонов

2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Васильевой Натальи Андреевны «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 Васильевой Натальи Андреевны посвящена выращиванию и изучению свойств и реальной структуры смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH). Процесс образования смешанных кристаллов из растворов существенно отличается от классических подходов, описанных для кристаллов фиксированного состава, и представляет собой отдельную фундаментальную проблему в рамках исследования процессов кристаллизации в многокомпонентных системах.

Практическая ценность работы определяется тем, что данный кристалл рассматривается автором как перспективный материал для оптических фильтров ультрафиолетового диапазона. Эти фильтры используются в монофотонных датчиках солнечно-слепого диапазона, сфера применения которых интенсивно расширяется в последние годы. Монофотонная технология открывает новые перспективы в таких областях, как авиация, космос, химическая промышленность, добыча и транспортировка энергии, экология, геологоразведка. Таким образом, актуальность и практическая значимость работы не вызывают сомнений.

Получение смешанных кристаллов высокого структурного совершенства из водных растворов представляет собой исключительно трудную задачу. Как правило, такие кристаллы характеризуются высокой дефектностью, причем ни механизмы роста таких кристаллов, ни процессы образования в них дефектов не изучены в полной мере. Поэтому решение поставленной перед автором задачи потребовало как проведения масштабных фундаментальных исследований в области кристаллизации водорастворимых смешанных кристаллов и дефектообразования в них, так и

нестандартных технологических решений при разработке методов их выращивания. Весь этот сложный путь успешно пройден Н.А. Васильевой.

В ходе выполнения работы автором получен целый ряд новых результатов как фундаментального, так и прикладного характера.

Впервые определены параметры фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе K_2SO_4 - $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O , что, несомненно, является важным знанием для первичного синтеза соединений данной системы. Детально исследована композиционная неоднородность смешанных кристаллов, являющаяся источником внутренних напряжений, а главное, реализован комплекс мер ее уменьшения до приемлемого уровня. Особое внимание стоит обратить на результаты, полученные с применением методики лазерной интерферометрии для наблюдения обменных процессов роста и растворения, происходящих при контакте кристалла с неравновесным ему по составу раствором. В работе впервые показано, что обменные процессы, являющиеся проявлением реакции изоморфного замещения, могут возникать из-за непостоянства состава раствора и нестационарности его течения, что приводит к формированию мозаичной неоднородности смешанных кристаллов.

В результате последовательного изучения влияния условий роста кристаллов на их композиционную неоднородность автором разработана уникальная методика выращивания смешанных кристаллов. Ее использование позволило получить кристаллы KCNSH высокого оптического качества, пригодные для использования в качестве фильтров УФ-С диапазона в приборах солнечно-слепой технологии. По сравнению с используемыми на сегодняшний день фильтрами на основе кристалла α - $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (α -NSH) и кристаллов сульфосолей Туттона (химическая формула: $M_2^{1+}M^{2+}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, где M^+ - щелочной металл или аммоний, M^{2+} - двухвалентный металл- Co^{2+} , Ni^{2+}) оптические фильтры из смешанных кристаллов KCNSH характеризуются лучшими оптическими свойствами и достаточно высокой температурой начала дегидратации.

Для решения поставленных задач диссертантом используется целый набор методов: рентгеновская топография, лазерная интерферометрия, оптическая микроскопия, спектрофотометрия, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ, атомно-эмиссионный анализ, энергодисперсионный анализ. Рост кристаллов осуществлялся методами испарения растворителя, снижения температуры раствора и методом температурного перепада. Такой широкий комплекс современных методов роста и анализа кристаллов, несомненно, способен обеспечить достоверность полученных в работе результатов.

Диссертационная работа Васильевой Н.А. построена по традиционной схеме: введение, обзор литературы (Глава 1), описание методической и

экспериментальной части работы (Главы 2-7), общие выводы, список цитируемой литературы (139 наименований). Работа изложена на 219 страницах, проиллюстрирована 121 рисунком и 26 таблицами. Каждая глава делится на разделы, в конце которых подводятся промежуточные итоги и формулируется направление дальнейших исследований, что дает возможность проследить за ходом всей работы и сопоставить результаты на ее протяжении

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснованы актуальность диссертационной работы, её научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные результаты работы.

В **ГЛАВЕ 1** дается обзор литературных данных по используемым в настоящее время кристаллам для солнечно-слепых оптических фильтров. Автором подробно описаны проблемы получения смешанных кристаллов из водных растворов, показано отличие процессов роста кристаллов в многокомпонентной системе от традиционных подходов, используемых для кристаллов фиксированного состава. Обозначены проблемы, не рассмотренные в существующей литературе, и поставлены задачи диссертационного исследования.

ГЛАВА 2 посвящена описанию методик выращивания и исследования кристаллов.

ГЛАВА 3 посвящена исследованию взаимосвязи особенностей роста, структуры и свойств смешанных кристаллов KCNSH. Здесь впервые определены параметры фазовых равновесий в системе K_2SO_4 - $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O и условия кристаллизации смешанных кристаллов KCNSH. Также стоит отметить, что автору методом лазерной интерферометрии удалось впервые исследовать кинетику роста смешанных кристаллов. В этой главе приведена первичная характеристика свойств и особенностей структуры кристаллов KCNSH, выращенных традиционным для водорастворимых кристаллов способом – методом снижения температуры раствора.

В **ГЛАВЕ 4** приведены исследования секториальной и зонарной неоднородности смешанных кристаллов и найдены способы их устранения. Стоит отметить, что теоретические расчеты значений неоднородностей подкрепляются экспериментальными данными. Показано, что высокая неоднородность смешанных кристаллов приводит к высокому уровню внутренних напряжений, которые являются причиной образования включений и трещин. Благодаря детальному анализу основных дефектов структуры смешанных кристаллов и причин их возникновения, автору удалось разработать методику выращивания смешанных кристаллов методом температурного перепада с осуществлением постоянной подпитки раствора из цилиндрических формообразователей. В последующих главах исследуются причины возникновения других композиционных

неоднородностей смешанных кристаллов с целью корректировки условий роста для получения более устойчивых к растрескиванию смешанных кристаллов KCNSH.

В ГЛАВЕ 5 описаны исследования мозаичной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH. Этот вид неоднородности свойственен только кристаллам переменного состава и мало изучен. Автором убедительно показано, что при выращивании смешанных монокристаллов мозаичная неоднородность является следствием процессов изоморфного замещения и может возникать при изменении состава раствора вблизи растущей грани. В частности, это может происходить при изменении скорости потока, которое будет иметь место, например, в случае реверсивного перемешивания раствора.

Благодаря исследованию таких обменных процессов с помощью лазерной интерферометрии и анализу зависимости величины мозаичной неоднородности от переохлаждения раствора найдены условия ее подавления в исследуемых кристаллах.

В ГЛАВЕ 6 с использованием математического моделирования произведен анализ распределения компонентов раствора вдоль растущей грани кристалла в различных гидродинамических условиях, что определяет радиальную неоднородность кристаллов. Было найдено, что подача раствора с закруткой потока позволяет снизить радиальную неоднородность смешанных кристаллов при их выращивании методом температурного перепада в формообразователе. Найденное решение подтверждено экспериментально, при этом были найдены оптимальные режимы подачи раствора.

В ГЛАВЕ 7 автор резюмирует основные результаты исследования неоднородности состава кристаллов KCNSH и приводит условия получения кристаллов высокого оптического качества. Показано, что развитые в работе методы обеспечивают получение кристаллов KCNSH, обладающих не только высокими оптическими характеристиками, но и достаточно высокой трещиностойкостью, что важно при их механической обработке в процессе изготовления оптических элементов. Логическим завершением работы является получение готовых оптических элементов из смешанных кристаллов KCNSH, эффективность фильтрации которых превосходит характеристики современных УФ-фильтров.

Диссертация выполнена на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Результаты, полученные при выполнении диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах (14 статей и 1 патент), входящих в перечень ВАК, и представлены на национальных и международных научных конференциях (17 докладов). Васильевой Н.А. предложены новые подходы к исследованию влияния

условий роста на реальную структуру кристаллов, на основе которых развита методика получения совершенных смешанных кристаллов из водных растворов, что, безусловно, является прорывом в области кристаллизации в многокомпонентных системах и открывает большие возможности для получения других водорастворимых смешанных кристаллов.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

При общем положительном впечатлении от диссертационной работы Васильевой Н.А. следует, тем не менее, сделать ряд **замечаний**:

1. Автором убедительно показана зависимость пропускания кристаллов KCNSH в ультрафиолетовом диапазоне от плотности включений. На основании высокого пропускания в конечных элементах делается вывод о высоком оптическом качестве кристаллов. Однако при этом не приводятся данные о содержании в них включений, что представляется не только логичным, но и необходимым.

2. В числе оптимальных условий роста кристаллов KCNSH не указана их скорость роста. Этот вопрос не изучался, или этот параметр не имеет значения?

Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Поставленные цели достигнуты, задачи решены, полученные результаты не вызывают сомнения. Работа является логически целостным и завершенным научным исследованием, в рамках которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. Материал диссертации изложен последовательно, рисунки и графики полно иллюстрируют полученные автором результаты. Автореферат диссертации соответствует ее тексту, правильно и в полном объеме отражает результаты и выводы работы.

Диссертация Васильевой Н.А. и отзыв заслушаны, обсуждены и утверждены на заседании кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС» (протокол № 5 от 28 апреля 2022 г.). Отзыв одобрен единогласно участвовавшими в заседании специалистами путем открытого голосования: «за» – 17 человек, «против» – 0 человек (нет), «воздержались» – 0 человек (нет).

Таким образом, диссертация Васильевой Н. А. «Рост, структура и свойства смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и оптические элементы на их основе» представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне, и полностью удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), а ее автор Васильева Наталья Андреевна заслуживает присвоения ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20 –
кристаллография, физика кристаллов.

Отзыв составили и подписали:

Научный руководитель кафедры
Материаловедения
полупроводников и диэлектриков
НИТУ «МИСиС», доктор физико-
математических наук, профессор
e-mail: parkh@rambler.ru,
тел.: +7-495-236-05-12



Пархоменко Юрий Николаевич

Заведующий лабораторией физики
оксидных сегнетоэлектриков
кафедры Материаловедения
полупроводников и диэлектриков
НИТУ «МИСиС», PhD, кандидат
физико-математических наук
e-mail: dm.kiselev@misis.ru,
тел.: +7-495-955-00-35



Киселев Дмитрий Александрович

Дата подписания отзыва: 28 апреля 2022 года
Даём свое согласие на обработку персональных данных.

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 4, стр. 1

Тел.: +7 (495) 955-00-32

e-mail: kancela@misis.ru

Адрес в сети Интернет: <https://misis.ru>

Подписи сотрудников НИТУ «МИСиС» Пархоменко Ю.Н. и Киселева Д.А.
удостоверяю.



Пархоменко Ю.Н., Киселев Д.А.

подпись начальника отдела кадров МИСиС
Кузнецова А.Е.

« 31 » Р5 2022 г.