

## ОТЗЫВ

Официального оппонента 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 (01.04.18) – кристаллография, физика кристаллов

### Актуальность темы

Актуальность работы 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» объясняется поиском новых перспективных материалов с заданными свойствами, в данном случае – оптических фильтров УФ-С диапазона. Использование ультрафиолетового диапазона находит все большее применение в науке и технике. Это связано с тем, что излучение Солнца в интервале длин волн  $\lambda=200-300$  нм практически полностью поглощается озоновым слоем Земли. Использование оптических фильтров, прозрачных в данной области и подавляющих излучение в других диапазонах видимой и УФ областей дает уникальную возможность создания нового класса высокочувствительных приборов дистанционного анализа и диагностики. Данная технология получила название «солнечно-слепой» и в последние годы интенсивно развивается.

На сегодняшний день в качестве материалов для оптических элементов используются кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта: кристалл  $\alpha$ - $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  ( $\alpha$ -NSH) и кристаллы сульфосолей Туттона (химическая формула:  $M_2^{1+}M^{2+}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , где  $M^+$  - щелочной металл или аммоний,  $M^{2+}$  - переходный металл  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ). Однако эти кристаллы характеризуются полосами пропускания в видимом диапазоне, существенно снижающими эффективность фильтрации: кобальтовые кристаллы в окрестности длины волны  $\lambda=710$  нм, а никелевые в окрестности длины волны  $\lambda=490$  нм.

Работа Васильевой Н.А. посвящена росту смешанных кристаллов  $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , являющихся более эффективным материалом для приборов солнечно-слепой технологии. В их структуре в октаэдрическом окружении молекул воды находятся, как ионы  $Co^{2+}$ , так и ионы  $Ni^{2+}$ , таким образом, происходит эффективное подавление паразитных полос пропускания, свойственных индивидуальным кристаллам в видимой области. Поскольку получение совершенных оптических кристаллов смешанного состава из водных растворов представляет собой непростую задачу, в работе детально рассмотрены механизмы и условия образования различных неоднородностей состава в кристаллах KCNSH, являющихся источниками внутренних напряжений, а затем предложены и успешно реализованы способы их устранения. Стоит подчеркнуть, что в работе достигнут весомый практический результат - впервые получены готовые монокристаллические фильтры KCNSH, обладающие высокими оптическими характеристиками. Таким образом, **актуальность** работы и ее практическая значимость не подлежат сомнению.

### Общая характеристика работы и анализ её содержания

Диссертация состоит из введения, семи глав, основных результатов и списка литературы, содержит 219 страниц текста, включая 121 рисунок и 26 таблиц.

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, описываются объекты исследования, формулируются цели и задачи исследования, приводятся

положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость. Подробно описан личный вклад Васильевой Н.А., представлен список научных конференций, на которых были апробированы результаты диссертационного исследования.

В Главе 1 изложен подробный обзор литературы по тематике исследования. В ней приведены сведения о росте, структуре и свойствах кристаллов простых и сложных сульфатов кобальта и никеля. Показано, что к особенностям дефектообразования в кристаллах, выращиваемых из водных растворов, добавляются специфические процессы, характерные только для роста смешанных кристаллов в многокомпонентной системе. Обзор сделан весьма добротно, и из него логично вытекают задачи, поставленные автором диссертации.

Глава 2 является методической, в ней приведены используемые в диссертации методики выращивания и исследований кристаллов KCNSH. Необходимо отметить разнообразие методов исследования реальной структуры и оценки величин неоднородностей состава смешанных кристаллов, в их числе: рентгеновская топография, атомно-эмиссионный анализ и лазерная интерферометрия.

В Главе 3 представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе, и установлена зависимость состава кристаллов KCNSH от состава раствора. Впервые проведены исследования кинетики роста смешанных кристаллов, определены кинетические коэффициенты ступеней на грани (001) для нескольких составов раствора. Получены крупные смешанные кристаллы KCNSH, изучены температуры начала их дегидратации, а также их оптические свойства и особенности реальной структуры. Стоит отметить, что уже на этом этапе работы смешанные кристаллы KCNSH, полученные Васильевой Н.А., характеризовались улучшенными оптическими характеристиками как в сравнении с однокомпонентным кристаллом KCSH, так и в сравнении со смешанными кристаллами KCNSH, полученными ранее другими авторами.

Глава 4 посвящена исследованию наиболее сильных источников внутренних напряжения в смешанных кристаллах: секториальной и зонарной неоднородностей, - и описанию способов их устранения. В этой главе теоретические расчеты величин данных неоднородностей в кристаллах KCNSH подкреплены хорошо согласующимися с ними экспериментальными данными, показывающими, что секториальная и зонарная неоднородность могут достигать высоких значений. С целью их устранения автором успешно реализован способ роста методом температурного перепада в цилиндрических формообразователях с использованием постоянной подпитки маточного раствора, рассчитанной по специальному закону. Из полученных кристаллов KCNSH изготовлены первые оптические элементы с наилучшими характеристиками среди известных кристаллов, применяемых в солнечно-слепой технологии.

В Главе 5 описан новый тип композиционной неоднородности смешанных кристаллов – мозаичная неоднородность. Показана ее связь с обменными процессами, возникающими между кристаллом и раствором в процессе роста, и найдены условия, при которых мозаичная неоднородность смешанных кристаллов KCNSH практически отсутствует.

В Главе 6 представлены результаты исследования радиальной неоднородности смешанных кристаллов. Проведено численно моделирование гидродинамики и массопереноса вдоль растущей грани кристалла при росте в формообразователе. Показано, что в сравнении с центральной периферийная подача раствора по касательной к внутренней стенке формообразователя обеспечивает более однородное распределение концентрации соли вдоль грани в растворе, что приводит к более однородному распределению компонентов в кристалле. Такие теоретические выводы подтверждены экспериментальными исследованиями неоднородности смешанных кристаллов KCNSH, выращенных при различных гидродинамических условиях.

В Главе 7 обобщаются результаты исследования неоднородностей состава смешанных кристаллов, и на основе изучения трещиностойкости образцов приводятся

оптимальные условия роста смешанных кристаллов KCNSH. В заключение приводятся характеристики готовых оптических элементов, изготовленных впервые из смешанных кристаллов KCNSH.

В конце работы приведены 11 основных выводов, достаточно полно отражающих суть проведенного исследования.

**Автореферат** соответствует основному содержанию диссертации.

**Достоверность** проведенных исследований подтверждается комплексом взаимодополняющих физико-химических методов исследования реальной структуры и состава кристаллов, а также разработанной под данную конкретную задачу схемой установки для роста смешанных кристаллов методом температурного перепада с подпиткой. Также о достоверности полученных автором новых результатов свидетельствуют публикации в российских и международных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, в количестве 14 штук, и 1 патент. Кроме того, работа прошла апробацию на многочисленных международных и всероссийских конференциях.

**Научная новизна** работы заключается в следующем: впервые определены параметры фазовых равновесий в системе  $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ , исследована кинетика роста смешанных кристаллов KCNSH, охарактеризована реальная структура и определены значения секториальной, зонарной, радиальной и мозаичной неоднородностей смешанных кристаллов KCNSH в зависимости от их состава и условий роста, изучены некоторые физические свойства кристаллов. По результатам исследований предложен и реализован комплекс мер, обеспечивающий получение смешанных кристаллов высокого оптического качества. В качестве **практического результата** следует отметить создание готовых оптических элементов из смешанных кристаллов KCNSH, которые обладают наилучшими на сегодняшний день параметрами фильтрации (пропускание в УФ области выше 85 % при подавлении пропускания в видимой области спектра) и сравнительно высокой температурой начала дегидратации.

Следует отметить, что та часть работы, которая связана с ростом смешанных кристаллов KCNSH, оказалась наиболее трудоемкой. Разработаны, по крайней мере, два способа выращивания кристаллов: методом снижения температуры и специальным методом, разработанным для роста совершенных смешанных кристаллов, методом температурного перепада с постоянной подпиткой для поддержания постоянного состава раствора. Последний метод носил поисковый характер с множеством переменных параметров.

В результате поиска составов для ростовых опытов была изучена четверная диаграмма состояния  $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ , которая является украшением данной работы, и может быть использована для выращивания других соединений, находящихся в системе. Заключительной стадией получения кристаллов является исследование их совершенства. На основе этих исследований определены условия получения совершенных кристаллов с высокими механическими и оптическими свойствами, пригодными для создания оптических фильтров УФ - диапазона.

По работе имеются замечания:

1) Недостаточно ясно описана предыстория получения смешанных монокристаллов, выращенных еще до работы автора.

2) Работа автора по росту кристаллов изучаемого семейства не является первой в лаборатории автора. Желательно сравнить полученные результаты.

Необходимо отметить, что указанные замечания не оказывают существенного влияния на качество и на общую высокую оценку диссертационной работы. В целом она производит впечатление законченной исследовательской работы с большим количеством экспериментального материала и всесторонним анализом полученных данных. Новые, полученные диссидентом результаты, имеют большое значение для дальнейшего развития науки и практики материаловедения.

Таким образом, можно сделать вывод, что диссертационная работа Васильевой Н.А. полностью отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Васильева Наталья Андреевна несомненно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20 – кристаллография, физика кристаллов.

Официальный оппонент:

Воронкова Валентина Ивановна

Профессор, ведущий научный сотрудник  
кафедры физики полимеров и кристаллов  
физического факультета Московского  
государственного университета им. М.В.  
Ломоносова,  
доктор физико-математических наук



Дата "3" июня 2022 г.

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2  
e-mail: voronk@polly.phys.msu.ru  
Тел.: +7(495) 939-28-83

Декан физического факультета  
Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова  
доктор физико-математических наук,  
профессор



Н.Н.Сысоев

