

На правах рукописи

Васильева Наталья Андреевна

**РОСТ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ
 $K_2N_{1-x}Co_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ И ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 1.3.20 (01.04.18) - кристаллография, физика кристаллов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2022

Работа выполнена в лаборатории процессов кристаллизации Института Кристаллографии им. А. В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Научный руководитель:

Волошин Алексей Эдуардович,

доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Официальные оппоненты:

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

Франк-Каменецкая Ольга Викторовна, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры кристаллографии Института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета

Ведущая организация:

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

Защита состоится «23» июня 2022 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.245.01 при Федеральном государственном учреждении ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института Кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН www.crys.ras.ru/dissertatsionnyj-sovjet/zashchity-dissertatsij

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.245.01
кандидат физико-математических наук

К. В. Фролов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Преимуществом УФ-С диапазона для использования в дистанционной диагностической аппаратуре является исключительно низкий уровень фоновых помех вследствие практически полного подавления солнечной радиации в этой области спектра озоновым слоем Земли. Технология регистрации излучения с длинами волн 250-280 нм получила название «солнечно-слепой» и интенсивно развивается в мире. Приборы солнечно-слепой технологии используются, главным образом, для обнаружения источников электрического коронного разряда и пламени.

В предельном по физическим возможностям варианте, когда шумоподавление приближается к уровню 10^{-18} Вт/см² при пропускании в рабочем диапазоне на уровне от 20 до 70 %, становится возможной регистрация единичных фотонов, а также измерение их пространственных и временных характеристик [1,2]. В качестве регистрирующего устройства в этих приборах используется время-координатно-чувствительный детектор (ВКЧД) на основе микроканальных пластин, позволяющий одновременно считывать координату и время прихода отдельного фотона [3]. Такая технология обработки оптических сигналов получила название «монофотонной» (МФТ).

Монофотонная технология является быстро развивающейся областью информационных технологий и позволяет с новых позиций подойти к развитию ряда высокотехнологичных областей, таких как авиация, космос, химическая промышленность, транспортировка энергии, экология, геологоразведка, медицина. Например, МФТ-система дистанционного мониторинга линий электропередачи обеспечивает не только дистанционную регистрацию тока утечки, но и позволяет проводить детальную количественную диагностику оборудования [1, 4]. На базе МФТ разработаны системы мониторинга промышленной инфраструктуры [5], ультрафиолетовые локаторы [6], системы автоматической посадки самолетов и предотвращения их столкновений [7, 8], системы обнаружения лесных пожаров и их прицельного тушения с воздуха [9-11].

Принципиально необходимым элементом таких приборов является эффективный зонный фильтр, прозрачный в области 250-280 нм и непрозрачный в других диапазонах. Именно зонная фильтрация позволяет поддерживать высокое соотношение сигнал/шум, обеспечивая уникальную чувствительность аппаратуры. В настоящее время в качестве оптических фильтров в приборах солнечно-слепой технологии успешно применяются кристаллы гексагидратов сульфатов кобальта и никеля. Это кристалл α -гексагидрата сульфата никеля α -NiSO₄·6H₂O (α -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+} - двухвалентный металл - Co²⁺, Ni²⁺).

Улучшение характеристик монофотонных приборов обеспечивается, глав-

ным образом, за счет повышения эффективности фильтрации сигнала и шумоподавления. Это достигается путем увеличения пропускания в рабочей и/или увеличения поглощения в нерабочих областях спектра. Традиционно используемые для оптических фильтров УФ диапазона кристаллы гексагидратов простых и сложных сульфатов никеля и кобальта имеют паразитные полосы пропускания в видимой области спектра в окрестностях $\lambda = 490$ и $\lambda = 710$ нм соответственно, что существенно снижает эффективность фильтрации излучения. Для подавления этих пиков ранее был разработан двухкристальный оптический фильтр, состоящий из никелевого и кобальтового кристаллов [12]. Эти кристаллы имеют общую область пропускания в интервале 250 - 290 нм и при этом эффективно поглощают паразитные пики пропускания друг друга. Однако из-за наличия двух лишних поверхностей до 20 % излучения в рабочей области спектра теряется на отражение.

Более эффективным решением представляется создание оптического фильтра на основе смешанных кристаллов (твердого раствора) солей никеля и кобальта, где шестиводные комплексы ионов никеля и кобальта будут взаимно подавлять паразитные полосы пропускания. При этом два оптических элемента заменяются одним, что позволит избежать потерь на отражение на «лишних» поверхностях оптических элементов. Это позволит повысить чувствительность приборов и их дальность действия, а также снизить массогабаритные характеристики.

В качестве исследуемых объектов в работе были выбраны смешанные кристаллы $K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) – твердые растворы $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCSH) и $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH).

Актуальность диссертационной работы определяется сохранением и усилением тренда на развитие монофотонных технологий и подтверждается тем, что проведенные исследования были поддержаны:

- грантом РФФИ 10-02-01303-а «Композиционная мозаичность смешанных кристаллов при росте из растворов: природа и структурные особенности» (2010 – 2012);

- грантом РФФИ 11-02-13107-офи-м-2011-РЖД «Ультрафиолетовый монофотонный сенсор и сигнатурный мониторинг тяговых подстанций на железнодорожном транспорте на его основе» (2011 – 2012);

- грантом РНФ (с продолжением) № 15-12-00030: "Разработка высокоэффективных солнечно-слепых оптических фильтров на основе смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и метода их получения" (2015 – 2019).

Цели и задачи работы

Целью исследования являлась разработка методов выращивания кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ высокого оптического качества и создание на их основе оптических фильтров УФ-С диапазона.

Для достижения цели работы были поставлены и последовательно решены

следующие задачи, направленные на установление связей между составом, реальной структурой, свойствами и условиями выращивания кристаллов KCNSH:

- исследовать фазовые равновесия в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ и определить условия кристаллизации KCNSH;
- определить основные типы дефектов структуры кристаллов KCNSH и установить их влияние на функциональные свойства кристаллов;
- изучить механизмы и условия образования дефектов структуры кристаллов KCNSH;
- найти условия, необходимые для выращивания кристаллов KCNSH высокого структурного совершенства;
- изготовить из кристаллов KCNSH оптические элементы и сравнить их характеристики с известными образцами оптических фильтров УФ-С диапазона.

Научная новизна работы

1. Впервые определены параметры фазовых равновесий (температура, составы фаз) в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$: уточнена совместная растворимость изоморфных компонентов KCSH и KNSH, установлена зависимость состава кристалла KCNSH от состава раствора, построена диаграмма фазовых равновесий при температуре 40 °С.

2. Впервые методом лазерной интерферометрии *in situ* исследована кинетика роста кристаллов KCNSH и определены кинетические коэффициенты ступеней на грани {001}.

3. Впервые установлены общие характеристики реальной структуры кристаллов KCNSH в зависимости от их состава и условий роста:

- секториальная неоднородность - до 11 масс.%;
- зонарная неоднородность - до 8 масс.%;
- радиальная неоднородность – до 4,4 масс.%;
- мозаичная микрон неоднородность – до 2,7 масс. %;
- плотность дислокаций – от единиц до 10^5 см^{-2} в зависимости от разницы составов затравки и кристалла.

4. Впервые показано, что мозаичная неоднородность в монокристаллах KCNSH является следствием обменных процессов между кристаллом и раствором, которые могут возникать вследствие нестабильности состава раствора и скорости его течения, обнаружена зависимость величины мозаичной неоднородности от переохлаждения раствора и найдены условия ее устранения.

5. Впервые определены следующие физические зависимости и свойства кристаллов KCNSH:

- параметры кристаллической структуры в зависимости от состава кристаллов;
- оптические спектры пропускания в интервале длин волн 200÷900 нм в зави-

симости от состава кристаллов и условий выращивания;

- значения микротвердости и трещиностойкости кристаллов в зависимости от условий выращивания.

6. Впервые предложен и реализован комплекс мер, обеспечивающий получение смешанных кристаллов KCNSH высокого структурного совершенства, включающий:

- использование затравки, эквивалентной по составу растущему кристаллу, для снижения плотности включений и дислокаций;

- рост кристаллов в формообразователе для устранения секториальной неоднородности;

- подпитку раствора по специальному закону для уменьшения зонарной неоднородности;

- создание переохлаждения, необходимого для подавления обменных процессов и устранения мозаичной неоднородности;

- создание закрученного потока в формообразователе для снижения радиальной неоднородности.

7. Впервые определены условия (составы растворов и режимы их предкристаллизационной подготовки, температурные режимы роста кристаллов, значения начального переохлаждения, скорости и способ перемешивания раствора), позволяющие выращивать кристаллы KCNSH высокого структурного совершенства и с высоким коэффициентом оптического пропускания в солнечно-слепой области спектра.

8. Впервые получены крупные (диаметром до 32 мм) оптически совершенные смешанные кристаллы KCNSH и показана возможность их эффективного применения в качестве оптического фильтра в составе солнечно-слепого объектива.

Практическая значимость работы.

1. Диаграмма фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ при температуре 40 °С может быть использована для определения условий кристаллизации других соединений.

2. На основе кристаллов KCNSH созданы 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 технических характеристик.

3. 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 поставленных целей.

Личный вклад автора. При личном участии автора выполнены следующие этапы работы:

- исследование фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ и кинетики роста кристаллов KCNSH;
- экспериментальные исследования кристаллической и реальной структуры, физических свойств кристаллов KCNSH;
- исследование механизмов и условий формирования секториальной, зонарной, мозаичной и радиальной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH;
- исследование влияния состава и условий роста кристаллов KCNSH на их реальную структуру и некоторые свойства;
- разработка комплекса мер, направленных на подавление секториальной, зонарной, радиальной и мозаичной неоднородностей смешанных кристаллов KCNSH;
- разработка методик выращивания кристаллов KCNSH;
- характеристика и оценка эффективности оптических фильтров УФ-С диапазона на основе смешанных кристаллов KCNSH.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Общие принципы создания оптических фильтров УФ-С диапазона на основе смешанных кристаллов KCNSH, включающие:

- подавление полос пропускания с максимумами $\lambda=490$ нм и $\lambda=710$ нм при одновременном введении в решетку кристалла ионов Ni^{2+} и Co^{2+} ;
- повышение пропускания в интервале длин волн 250-280 нм при подавлении неоднородностей состава смешанных кристаллов KCNSH.

2. Установленная связь между составом кристаллов KCNSH, условиями их выращивания, элементами реальной структуры и физическими свойствами, выраженная в зависимостях:

- структурных характеристик кристаллов от их состава;
- реальной структуры кристаллов от применяемых методов (снижение температуры, температурный перепад), способов (рост в формообразователе, постоянная подпитка раствора, создание закрученного потока в формообразователе) и условий их выращивания (состав раствора, переохлаждение, скорость течения раствора);

- оптических спектров пропускания от состава кристаллов и их структурного совершенства;

- трещиностойкости кристаллов от их радиальной неоднородности.

3. Методологические основы получения смешанных кристаллов KCNSH высокого структурного совершенства для эффективных оптических фильтров УФ-С диапазона, включающие:

- определение условий кристаллизации соединения KCNSH на основе изуче-

ния фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ и кинетики роста;

- характеризацию элементов реальной структуры кристаллов KCNSH в зависимости от их состава и условий роста;

- применение комплекса мер, направленного на подавление секториальной, зонарной, радиальной и мозаичной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH, включая использование затравки, эквивалентной по составу растущему кристаллу, рост кристаллов в формообразователе, подпитку раствора по специальному закону, создание переохлаждения, необходимого для подавления обменных процессов, создание закрученного потока в формообразователе;

- изучение оптических спектров пропускания и трещиностойкости кристаллов.

4. Создание оптических фильтров УФ диапазона на основе кристаллов KCNSH, включая:

- выбор оптимального состава кристалла по совокупности параметров функциональности и технологичности;

- выбор условий выращивания кристаллов KCNSH диаметром 25-32 мм с максимальным пропусканием в интервале длин волн 250÷280 нм не ниже $0,85 \text{ см}^{-1}$ и сопоставимых по механическим свойствам с кристаллами KNSH и KCSH;

- оценку сравнительной эффективности оптических фильтров из кристаллов KCNSH по отношению к эталонному фильтру из кристалла α -NSH.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Конференции стран СНГ по росту кристаллов, Украина, Харьков, 2012; III Международной конференции “Кристаллогенезис и минералогия”, Новосибирск, 2013; Шестом и седьмом международном научном семинаре и Четвертой и Пятой международной молодежной научной школы-семинара, Великий Новгород, 2013 и 2015; 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Montreal, Canada 2014; XXXIII научных чтениях имени академика Николая Васильевича Белова, Нижний Новгород, 2014; XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», Иваново, 2015; The 18th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy, ICCGE-18, Nagoya, Japan, 2016; Первом Кристаллографическом конгрессе "От конвергенции наук к природоподобным технологиям", Москва, 2016; Кластере конференций 2018 (Суздаль) и 2021 (Иваново); Восьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, 2019; International conference mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films, Санкт-Петербург, 2019; VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодёжи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2020, Конкурсе научных работ ФНИЦ «Кристаллография и

фотоника» РАН в 2018 г. (премия им. Б.К. Вайнштейна).

Публикации

Основные результаты опубликованы в 14 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, 17 тезисах конференций и 1 патенте. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы. Общий объем работы 219 страниц. Диссертация содержит 121 рисунок и 26 таблиц. Список цитируемой литературы включает 139 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** показана актуальность проводимых исследований, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, излагаются новизна и практическая значимость работы, представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных.

В первом параграфе идет речь о солнечно-слепой технологии и возможных областях ее применения.

Второй параграф посвящен обзору литературных данных о кристаллах сульфатов переходных металлов для солнечно-слепых оптических фильтров. Проведен анализ оптических свойств, термостабильности, структуры и способов роста кристаллов: α -NiSO₄·6H₂O (α -NSH), K₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (KNSH), (NH₄)₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (ANSH), Rb₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (RNSH), Cs₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (CNSH), K₂Co(SO₄)₂·6H₂O (KCSH), а также смешанных кристаллов: K₂Ni_xCo_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O (KCNSh), (NH₄)₂Ni_xCo_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O (ACNSH), K₂Mn_xNi_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O, (NH₄)₂Zn_xMg_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O, K₂Mg_xNi_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O, K₂Zn_xMn_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O, K₂Zn_xNi_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O. Показано, что в никелевых кристаллах имеются полосы пропускания в районе $\lambda=490$ нм, а в кобальтовых в районе $\lambda=710$ нм, однако благодаря введению в решетку кристалла одновременно ионов Ni²⁺ и Co²⁺ удается снизить пропускание в видимой области. Однако высокая дефектность образцов влияет на оптические характеристики и уменьшает процент пропускания как в УФ, так и в видимой области спектра. Анализ литературных данных показал, что на данный момент не исследованы процессы дефектообразования в смешанных кристаллах, и не разработаны адекватные методы их роста.

В третьем параграфе обсуждаются общие проблемы выращивания смешанных кристаллов из водных растворов, описан механизм реакции изоморфного замещения, имеющей место при контакте кристалла с «чужим» раствором (состав которого не отвечает условиям равновесия с кристаллом) [13].

В четвертом параграфе описаны процессы образования дефектов структуры кристаллов, выращиваемых из низкотемпературных водных растворов. Объясня-

ются причины повышенной неоднородности смешанных кристаллов, описаны механизмы образования включений и мозаичной микронеоднородности, свойственной только смешанным кристаллам [14].

В пятом параграфе описаны особенности исследований оптических свойств и температуры дегидратации кристаллов сульфатов переходных металлов. Показано, что температура дегидратации кристаллов солей Туттона сильно зависит от условий проведения эксперимента. На величину пропускания кристаллов α -NSH и солей Туттона в УФ области спектра наличие примесей не оказывает существенного влияния, тогда как дефекты структуры, такие как включения и неоднородности, заметно её снижают.

Сформулированы выводы к главе 1 и основные задачи диссертации.

Вторая глава посвящена описанию методик выращивания и исследования смешанных кристаллов KCNSH. Описаны методы исследования фазовых равновесий в системе $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - H_2O$, способ приготовления маточных растворов, методика выращивания кристаллов методом снижения температуры. Также описаны методы исследования структуры и свойств: методики рентгеноструктурного анализа, рентгеновской топографии, термогравиметрического анализа, атомно-эмиссионного анализа, исследования оптических свойств кристаллов, а также методика лазерной интерферометрии *in situ*.

Третья глава посвящена исследованию взаимосвязи особенностей роста, структуры и свойств смешанных кристаллов KCNSH.

В первом и втором параграфах исследованы фазовые равновесия в трёхкомпонентной системе $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - H_2O$. В температурном интервале $+25 \div +60$ °C изучены политермы растворимости пяти составов KCNSH:

$$C_{m1} = 4,354 + 0,335T \text{ (раствор [KCSH]:[KNSH] = 3,7:1)} \quad (1)$$

$$C_{m2} = 2,913 + 0,277T \text{ (раствор [KCSH]:[KNSH] = 1:1)} \quad (2)$$

$$C_{m3} = 2,583 + 0,257T \text{ (раствор [KCSH]:[KNSH] = 1:2)} \quad (3)$$

$$C_{m4} = 2,444 + 0,247T \text{ (раствор [KCSH]:[KNSH] = 1:3)} \quad (4)$$

$$C_{m5} = 2,632 + 0,24T \text{ (раствор [KCSH]:[KNSH] = 1:4)} \quad (5)$$

где T – температура насыщения раствора, °C; C_{mi} – равновесные концентрации растворов, масс. %.

Исследована зависимость состава кристаллов KCNSH от состава раствора. Установлено, что состав смешанного кристалла практически не зависит от температуры насыщения раствора, а определяется соотношением изоморфных компонентов в растворе (рис. 1).

Определены коэффициенты распределения изоморфных компонентов между твердой и жидкой фазами. Показано, что отношение концентраций компонента KNSH в кристалле и в солевой массе раствора всегда больше единицы, а KCSH – всегда меньше. Это означает, что в процессе роста смешанного кристалла KCNSH

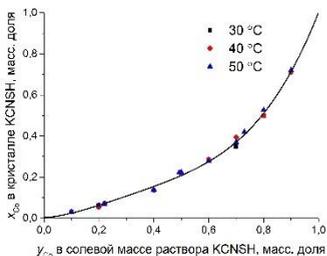


Рисунок 1 - Зависимость состава смешанных кристаллов KCNSH от состава маточного раствора

В третьем параграфе описано выращивание смешанных кристаллов KCNSH методом снижения температуры на открытой платформе. Выращенные кристаллы имеют вытянутую форму в направлении $\langle 001 \rangle$ и характеризуются наличием визуально различной секториальной неоднородности. Большинство трещин в этих кристаллах локализованы на границах секторов роста из-за высокого уровня упругих напряжений.

В четвертом параграфе приводятся результаты уточнения структуры для кристаллов KCSH, KNSH и трех кристаллов KCNSH разного состава. Все кристаллы относятся к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$. Структура кристаллов состоит из SO_4 -тетраэдров, $(Co, Ni)O_6$ -октаэдров и CO_8 -полиэдров, соединенных друг с другом системой водородных связей. Показано, что увеличение концентрации кобальта в структуре смешанного кристалла KCNSH не приводит к заметным изменениям в окружении катионов калия и серы. Основные изменения наблюдаются в $(Co, Ni)O_6$ -октаэдрах, в которых монотонно увеличиваются значения межатомных расстояний $Co/Ni-O$.

В пятом параграфе описаны исследования кинетики роста грани (001) кристаллов KCNSH с помощью интерферометра Майкельсона при выращивании из

маточный раствор обогащается кобальтом, что в свою очередь влияет на увеличение концентрации кобальта в кристалле по мере его роста.

На основе данных о растворимости и составе равновесных фаз построена диаграмма фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ при $T=40^\circ C$ (рис. 2). В тройной системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - H_2O$ впервые определена точка невариантного равновесия e_5 , и выявлены две ветви кристаллизации: ветвь кристаллизации тетрагонального гексагидрата сульфата никеля $\alpha-NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и протяженная ветвь кристаллизации твердого раствора $Co_xNi_{(2-x)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ до экспериментально определенной точки, соответствующей минимальному содержанию кобальта: $Co_{0,05}Ni_{1,95}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

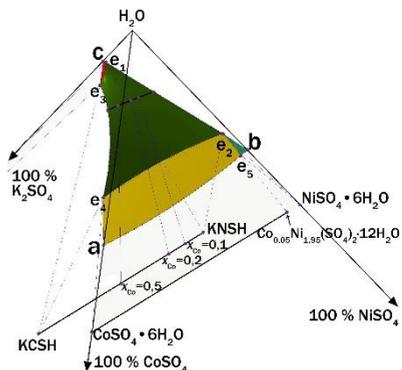


Рисунок 2 – Диаграмма фазовых равновесий в системе $K_2SO_4 - NiSO_4 - CoSO_4 - H_2O$ при $T = 40^\circ C$, масс. %

растворов с соотношением [KCSH]:[KNSH] = 1:1 и 1:2. Получены кинетические кривые роста кристаллов, определены кинетические коэффициенты ступеней пологого (β_1) и крутого (β_2) склонов: $(\beta_1)_{1:1} = 0,17 \pm 0,09$, $(\beta_2)_{1:1} = 0,04 \pm 0,01$ и $(\beta_1)_{1:2} = 0,17 \pm 0,01$, $(\beta_2)_{1:2} = 0,05 \pm 0,01$ см/с в растворах состава 1:1 и 1:2, соответственно.

Таблица 1 - Температура начала дегидратации смешанных кристаллов KCNSH

[KCSH]:[KNSH] в растворе	T _{дег.} , °C
KCSH	65
3,7:1	82
1:1	86
1:2	86
KNSH	88

В шестом и седьмом параграфах описаны исследования спектров пропускания, температуры дегидратации и реальной структуры кристаллов KCNSH, выращенных на открытой платформе методом снижения температуры раствора. Установлено, что температура дегидратации кристаллов KCNSH выше, чем у кристалла KCSH, и сравнима с температурой дегидратации кристалла KNSH (табл. 1). Обнаружено, что режимы роста

влияют на дефектную структуру кристаллов KCNSH. Показано, что степень подавления полос пропускания в окрестностях длин волн 490 и 710 нм зависит от состава кристалла. Прозрачность полученных кристаллов в УФ области спектра существенно ниже, чем у однокомпонентных кристаллов KNSH и KCSH, что предположительно указывает на их высокую дефектность. Показано, что источником наиболее сильных упругих напряжений является секториальная неоднородность, являющаяся вероятной причиной образования центров рассеяния (включений). Также секториальные границы являются основным источником трещин.

Четвертая глава посвящена исследованию секториальной и зонарной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH и способам их устранения.

В первом параграфе приведены результаты исследования состава смешанных кристаллов в секторах роста граней {110} и {001} методом атомно-эмиссионного анализа. Показано, что содержание кобальтового компонента в секторе роста {001} ниже, чем в секторе {110}. Рассчитаны коэффициенты распределения изоморфных компонентов для каждой грани и зависимость секториальной неоднородности от состава раствора (рис. 3).

Во втором и третьем параграфах описан рост профилированных кристаллов в цилиндрических формообразователях, исследованы оптические свойства и реальная структура полученных образцов. В этом случае рост кристалла происходит за счет одной его грани,

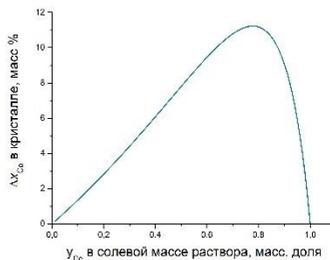


Рисунок 3 - Разница концентрации C_o в секторах роста {001} и {100} смешанных кристаллов KCNSH в зависимости от состава раствора

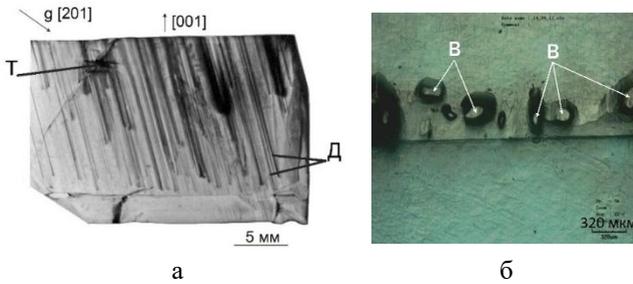


Рисунок 4 – Дефекты в профилированных кристаллах KCNSH (а – рентгеновская топограмма KCNSH, выращенного из раствора $[KCSH]:[KNSH]=1:2$, б - оптическое изображение участка кристалла KCNSH, выращенного из раствора $[KCSH]:[KNSH]=1:1$); Т – трещина, Д – дислокации, В – включения

что позволяет избежать секториальной неоднородности и, как следствие, избежать возникновения трещин на секториальных границах. Однако было обнаружено, что если состав заправки отличается от состава кристалла, то на их границе возникают включения и генерируемые ими дислокации (рис. 4).

В четвертом параграфе приведены результаты исследования зонарной неоднородности смешанных кристаллов.

Теоретический расчет по итерационной схеме показывает, что концентрация кобальта в кристалле KCNSH возрастает вдоль оси его роста и может достигать 8 масс. % (сектор роста грани (001), рост из раствора с соотношением $[KCSH]:[KNSH]=3,7:1$). Полученные расчетные кривые хорошо согласуются с результатами экспериментов.

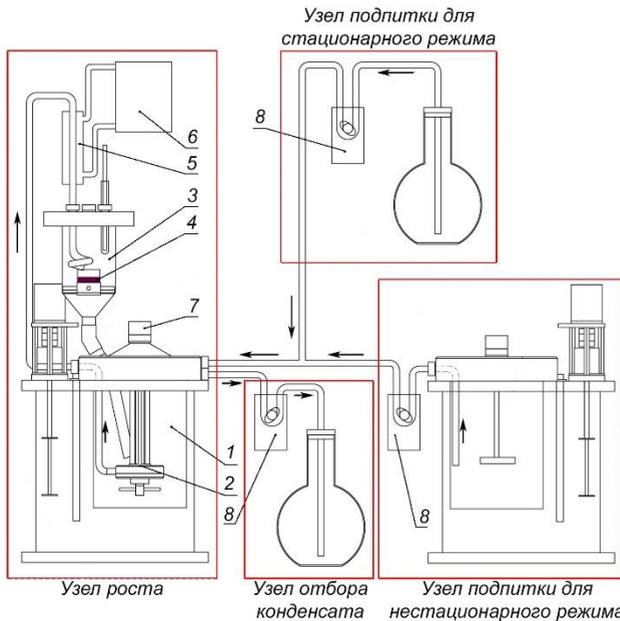


Рисунок 5 - Схема ростовой установки для роста кристаллов методом температурного перепада с постоянной подпиткой раствора. 1 – кристаллизатор с перегретым раствором, 2 – насос центробежный, 3 – кристаллизатор роста, 4 – кристалл, 5 – промежуточный холодильник, 6 – термостат холодильника, 7 – привод магнитный, 8 – насос перистальтический

В пятом и шестом параграфах дано описание методики выращивания смешанных кристаллов методом температурного перепада, при котором температура роста и пересыщение постоянны. Для подавления зонарной неоднородности осуществлялась подпитка маточного раствора по рассчитанному графику. Зонарная неоднородность в многокомпонентных кристаллах связана не только с изменением состава жидкой фазы в процессе роста из-за разницы в коэффициентах распределения изоморфных компонентов (стационарный режим), но и вследствие нестационарности процессов массообмена в начальном переходном режиме. Поэтому подпитка была рассчитана для двух режимов: стационарного и нестационарного, учитывающего изменение состава раствора вследствие формирования пограничного диффузионного слоя на начальном этапе роста кристалла. На рис. 5 приведена схема установки для роста кристаллов методом температурного перепада с постоянной подпиткой маточного раствора. Установка состоит из четырех узлов: I – узел роста, II – узел подпитки для стационарного режима, III – узел подпитки для нестационарного режима, IV – узел отбора конденсата (для отвода лишней воды, поступающей с подпиточным раствором).

В седьмом параграфе представлены результаты исследования структурного совершенства профилированных кристаллов KCNSH, выращенных методом температурного перепада с подпиткой из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ и $1:2$. Полученные кристаллы характеризуются постоянной (в пределах ошибки эксперимента) концентрацией кобальта вдоль оси роста. Показано, что состав затравки должен соответствовать составу кристалла: в этом случае удастся избежать включений на гетерогранице и генерируемых ими дислокаций (рис. 6).

В восьмом параграфе описаны характеристики оптических фильтров, изготовленных из профилированных кристаллов KCNSH, выращенных методом температурного перепада с подпиткой. Для определения эффективности фильтрации нерабочей области спектра в зависимости от состава KCNSH были выращены кристаллы из растворов с соотношениями $[KCSH]:[KNSH] = 1:1, 1:2, 1:3$ и $1:4$. Из профилированных кристаллов, выращенных в установке, приведенной на рис. 5, были изготовлены оптические элементы диаметром 20 мм и толщиной 10 мм. Все элементы демонстрируют высокое (85 – 87 %) пропускание в УФ области, а пики

В

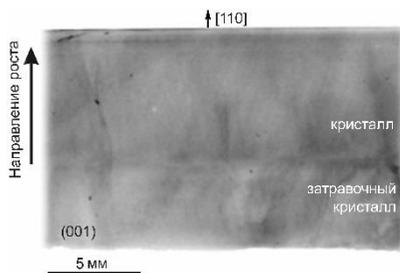


Рисунок 6 - Рентгеновская топограмма кристалла KCNSH, выращенного из раствора с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ методом температурного перепада с подпиткой

Таблица 2 - Относительное интегральное пропускание I/I_0 элементов в интервале длин волн 350-900 нм

$[KCSH]:[KNSH]$ в растворе	I/I_0
1:1	0,014
1:2	0,012
1:2	0,012
1:2	0,013
1:3	0,017
1:3	0,016
1:4	0,021

видимой области существенно подавлены. Для оценки фильтрующей способности элементов было рассчитано их относительное интегральное пропускание в интервале длин волн 350 - 900 нм, то есть отношение интегральной интенсивности прошедшего излучения к интегральной интенсивности падающего (табл. 2). Эти данные показывают, что наилучшей фильтрующей способностью обладают кристаллы, выращенные из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$.

Несмотря на улучшенные оптические характеристики, большинство кристаллов отличались высокой хрупкостью при механической обработке, которая может быть связана с мозаичной и радиальной неоднородностями. Это продиктовало необходимость исследования этих неоднородностей и поиска способов их устранения.

В пятой главе описаны результаты исследований мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах KCNSH, причин ее возникновения и способов подавления.

В первом и втором параграфах описано первичное исследование мозаичной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH методом энергодисперсионного анализа. Показано, что характерный размер элементов мозаики варьируется в интервале 70-200 мкм (рис. 7).

В третьем параграфе приведено исследование процесса взаимодействия смешанного кристалла KCNSH с каплей раствора. Показано, что после извлечения и повторного погружения в тот же раствор кристаллов KCNSH на их поверхности возникают ямки травления, в которых образуются

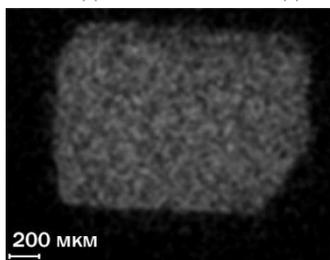


Рисунок 7 - Изображение кристалла KCNSH, полученное при детектировании характеристического рентгеновского излучения Co, усредненное по площади 30x30 мкм

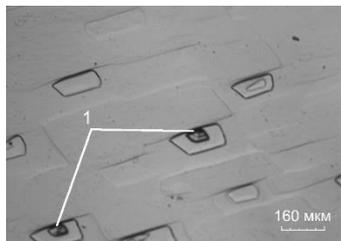


Рисунок 8 - Грань (110) кристалла KCNSH после повторного погружения в маточный раствор; 1- включения

микрокристаллы (рис. 8). При нанесении на такие микроструктуры капли этого же раствора ямки постепенно зарастают, а микрокристаллы растворяются. Это указывает на разный состав микрокристалла и окружающих его областей основного кристалла, что является следствием реакции изоморфного замещения при контакте кристалла с раствором неравновесного ему состава [13]. Это связано с существованием диффузионного пограничного

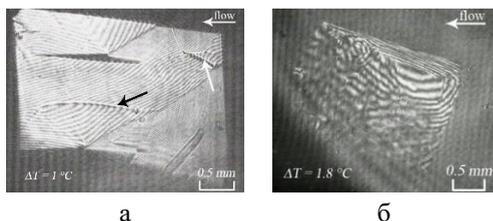


Рисунок 9 – Интерференционные картины от поверхности кристалла KCNSH при контакте с «чужим» раствором (а) и при изменении скорости потока (б)

поверхности кристалла KCNSH к локальным обменным процессам в статическом режиме при отклонении состава раствора от исходного и в динамическом режиме при изменении скорости движения раствора. При изменении состава раствора в статическом режиме процессы растворения кристалла и роста новой фазы происходят послойно (рис. 9 а). Показано, что с увеличением отклонения состава раствора от исходного критическое переохлаждение, требуемое для подавления реакции изоморфного замещения, возрастает, однако при переохлаждениях выше $\Delta T > 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ во всех случаях первичного растворения не наблюдается, а происходит только рост кристалла. При изменении скорости потока от 10 до 55 см/с при переохлаждениях более $2 \text{ }^\circ\text{C}$ поверхность смешанного кристалла KCNSH устойчива, при меньших значениях переохлаждения изменение скорости потока приводит к локальным проявлениям реакции изоморфного замещения (рис. 9 б).

В пятом параграфе с помощью метода энерго-дисперсионного анализа продемонстрирована явная зависимость мозаичной микронеоднородности от переохлаждения (рис. 10). Показано, что при росте кристаллов KCNSH из растворов с соотношением $[\text{KCSH}]:[\text{KNSH}] = 1:2$ мозаичную неоднородность удается подавить при переохлаждении $\Delta T \geq 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Шестая глава посвящена исследованию радиальной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH и ее зависимости от скорости потока и способа подачи раствора в формообразователь.

В первом параграфе приводятся результаты первичного исследования радиальной неоднородности кристаллов, выращенных в цилиндрических формообразователях методом температурного перепада с подпиткой. Показано, что характер распределения S_0 меняется при изменении скорости роста и ориентации грани.

слоя раствора: состав раствора на фронте кристаллизации меняется при извлечении кристалла из раствора и погружении его обратно. Подавить эти процессы можно, создавая в системе некоторое критическое переохлаждение.

В четвертом параграфе описаны исследования методом лазерной интерферометрии *in situ* устойчивости

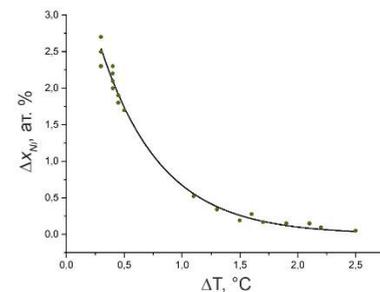


Рисунок 10 - Зависимость мозаичной неоднородности кристаллов KCNSH от переохлаждения раствора

Во втором параграфе описаны результаты математического моделирования влияния характеристик потока раствора на распределение изоморфных компонентов вдоль растущей грани кристалла. Решалась сопряженная задача гидродинамики и конвективного массопереноса, когда найденное в результате решения уравнений Навье-Стокса и неразрывности потока поле скоростей $\mathbf{V} = (V_x, V_y)$ используется в качестве входного параметра уравнений конвективной диффузии для каждого из изоморфных компонентов в растворе:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \mathbf{V} C_i = D_i \Delta C_i \quad (6)$$

где C_i – концентрации солей в растворе [г/см³], $i = \text{KCSH, KNSH}$. Задавались следующие граничные условия:

- на участке втекания раствора задаются скорость струи и концентрации солей: $V_y = V_{jet}$, $C_i = C_{oi}$, где C_{oi} – начальная концентрация i -й соли,
- на границе вытекания градиент скорости и солевые потоки равны нулю,
- на боковой стенке кристаллизатора скорость и солевые потоки равны нулю,
- на фронте кристаллизации задается соотношение баланса масс для каждой соли с учетом скорости кристаллизации: $\rho_{oi} D_i \frac{\partial C_i}{\partial n} = R(C_i \rho_s - C_{ei} \rho_o)$.

Концентрации солей задавались с учетом рассчитанных в третьей главе коэффициентов распределения солей KCSH и KNSH. Рассматривались варианты подачи раствора в центр кристалла и по касательной к стенке формообразователя под наклоном к вертикальной оси.

Проведенные расчеты показывают, что периферийная подача раствора обеспечивает гораздо более однородное распределение компонентов как по объему формообразователя, так и вдоль растущей грани в растворе (рис. 11 и 12 а, б), и, соответственно, по кристаллу (рис. 12 в). При периферийной подаче раствора со скоростью $V_{jet}=10$ см/с неоднородность значительно меньше – около 0,8 масс.%, а при увеличении скорости до $V_{jet}=55$ см/с она снижается до 0,2 масс. %, и это – наилучший результат из рассмотренных случаев (рис. 12 в).

В третьем параграфе описаны результаты исследований радиальной неоднородности смешанных кристаллов KCNSH, полученных методом температурного

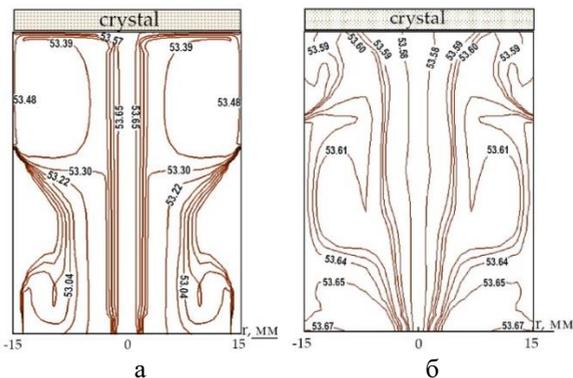


Рисунок 11 – Картины изолиний концентрации соли KCSH (г/1000 г H₂O) а) при центральной подаче раствора со скоростью $V_{jet} = 90$ см/с и б) при периферийной подаче со скоростью $V_{jet} = 55$ см/с

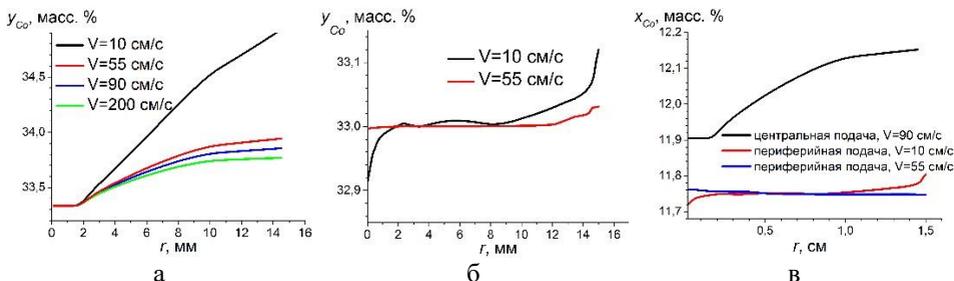


Рисунок 12 - Расчетное радиальное распределение Co в растворе у поверхности (а – центральная, б – периферийная подача) и в объеме кристаллов KCNSH (в), выращенных в различных гидродинамических режимах

перепада при различных гидродинамических условиях. Было показано, что, в соответствии с результатами численного моделирования, периферийная подача раствора в формообразователь с закруткой потока обеспечивает более однородное радиальное распределение компонентов по сравнению с подачей в центр кристалла. Также в соответствии с результатами моделирования при периферийной подаче раствора увеличение скорости потока от 10 до 55 см/с приводит к существенно более однородному распределению Co . Однако затем, при увеличении скорости подачи раствора от 135 до 170 см/с однородность кристаллов снижается. Возможно, это связано с развитием турбулентности в пограничных слоях потока.

В **седьмой главе** представлен заключительный этап выбора оптимальных условий выращивания кристаллов KCNSH. Помимо уже достигнутых высоких оптических характеристик кристаллов KCNSH необходимо обеспечить достаточную устойчивость кристаллов к образованию трещин при механической обработке в процессе изготовления оптических фильтров. В качестве критерия относительной трещиностойкости использован параметр c/a (c – длина трещины, a – половина диагонали отпечатка при индентировании по Виккерсу).

Первый и второй параграфы посвящены описанию методики и результатов исследования микротвердости и трещиностойкости кристаллов KCNSH. Для того, чтобы к кристаллам KCNSH можно было применять технологии оптической обработки кристаллов KCSH и KNSH, необходимо добиться, чтобы механические свойства смешанных кристаллов были сопоставимы со свойствами однокомпонентных кристаллов. Приемлемыми считались образцы KCNSH, для которых $2,31 \leq c/a \leq 2,79$ (c/a (KNSH) = 2,31, c/a (KCSH) = 2,79).

В третьем параграфе анализируется совокупность данных по неоднородности и трещиностойкости кристаллов KCNSH (табл. 3). На рисунке 13 показана зависимость параметра c/a от величины радиальной неоднородности. Что касается мозаичной неоднородности, то из-за ее малой величины она не влияет заметным образом на трещиностойкость кристаллов: в 5 из 8 кристаллов мозаичная неоднород-

родность на порядок меньше радиальной.

Наиболее неоднородными оказались кристаллы, выращенные при подаче

Таблица 3 – Неоднородность и трещиностойкость кристаллов KCNSH, выращенных при различных условиях

Кристалл	Переохлаждение ΔT , °C	Скорость роста, мм/сут	Скорость потока, см/с	Подача раствора	Неоднородность, $\Delta x_{Ni-ат.}$ %		<i>c/a</i>
					Радиал.	Мозаич.	
1	2,1	0,7	175	центр	4,4	0,15	2,95
2	1,6	0,33	85	центр	4	0,28	2,96
3	1,3	0,18	170	периферия	1,6	0,34	2,57
4	1,9	0,5	135	периферия	0,5	0,15	2,50
5	1,7	0,37	55	периферия	0,17	0,17	2,48
6	1,5	0,25	55	периферия	2	0,19	2,79
7	2,2	0,82	10	периферия	2,1	0,1	2,87
8	2,5	1	10	периферия	1,8	0,05	2,89

раствора в центр формообразователя непосредственно на поверхность кристалла, что согласуется с результатами численного моделирования. Соответственно, они же имели одни из самых высоких значений *c/a*, поэтому этот способ подачи раствора не является приемлемым для получения совершенных смешанных кристаллов.

На рис. 13 в интервалы параметра *c/a* между его значениями для KCSH и KNSH попадают кристаллы 3-6, выращенные при периферийной подаче раствора со скоростями 55 – 170 см/с. В этих условиях кристаллы KCNSH растут в кинетическом режиме, который достигается при скорости потока в 37 см/с (показано в главе 2). При скорости течения 10 см/с кинетический режим роста не достигается, и вблизи грани кристалла формируется пограничный диффузионный слой с высоким градиентом концентрации вдоль нормали к поверхности кристалла. В этих условиях морфология растущей грани нестабильна, что приводит к захвату включений и образованию других дефектов, которые снижают трещиностойкость кристаллов.

Таким образом, для выращивания высокосовершенных смешанных кристаллов KCNSH предпочтительным является способ роста методом температурного перепада с постоянной подпиткой раствора при угловой подаче раствора со скоростями 55 - 170 см/с. Оптимальным является переохлаждение 1,7 - 2,0 °C. Следует отметить, что выбранный диапазон скоростей потока позволяет не использовать подпитку раствора для нестационарного режима, поскольку в этом случае

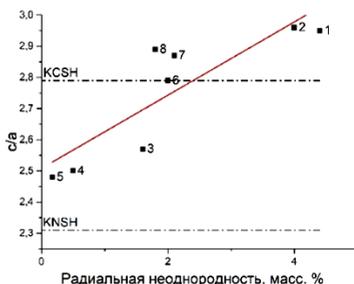


Рисунок 13 - Зависимость параметра *c/a* от величины радиальной неоднородности кристаллов KCNSH

реализуется кинетический режим роста и диффузионный пограничный слой практически отсутствует. Следствием этого является отсутствие начальной переходной области в кристаллах, что позволяет существенно упростить процесс. Однако разработанная методика подпитки для нестационарного режима необходима в тех случаях, когда рост кристаллов проводится при слабом перемешивании раствора или вообще в статическом режиме.

В четвертом параграфе описаны характеристики оптических элементов диаметром 25-32 мм, изготовленные из кристаллов KCNSH (рис. 14 а), выращенных при оптимальных условиях роста, определенных выше. При изготовлении оптических фильтров ни один из образцов не треснул и не был поврежден каким-либо другим образом. Эффективность подавления видимого диапазона KCNSH-фильтром эквивалентна эффективности двухкристального фильтра, при этом его прозрачность в УФ диапазоне немного выше, чем фильтра из α -NSH и на 20% превосходит прозрачность двухкристального фильтра (рис. 14 б). Учитывая сравнительно высокую температуру дегидратации кристаллов KCNSH (табл. 1) и достигнутые оптические характеристики, можно заключить, что полученные кристаллы KCNSH являются на сегодняшний день наилучшим материалом для оптических элементов в приборах солнечно-слепой технологии.

Основные результаты работы

1) По результатам исследования фазовых равновесий в системе K_2SO_4 - $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O комплексом физико-химических методов:

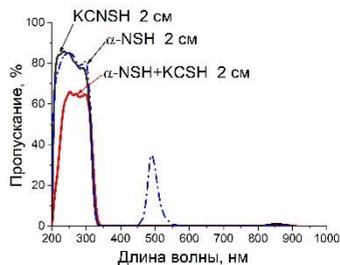
- определена совместная растворимость солей KCSH и KNSH в воде в интервале температур 20 – 60 °С и получены политермы растворимости для пяти составов раствора с различным соотношением $[KCSH]:[KNSH]$;

- установлена зависимость состава кристаллов KCNSH от состава раствора, найдены коэффициенты распределения Ni и Co для граней (110) и (001);

- на основе данных о растворимости и составе равновесных фаз впервые построена диаграмма фазовых равновесий в системе K_2SO_4 - $NiSO_4$ - $CoSO_4$ - H_2O при $T = 40$ °С;



а



б

Рисунок 14 – Оптические элементы, изготовленные из смешанных кристаллов KCNSH (а), и оптические спектры пропускания фильтров из KCNSH, α -NSH и двухкристального фильтра (α -NSH+KCSH) толщиной 2 см (б)

- определены условия кристаллизации KCNSH.

2) По результатам интерферометрических исследований кинетики роста смешанных кристаллов KCNSH из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:1$ и $1:2$ впервые определены кинетические коэффициенты ступеней на грани (001).

3) По данным рентгеноструктурного анализа впервые установлены закономерности трансформации структуры кристаллов KCNSH при изменении их состава: увеличение содержания кобальта не приводит к заметным изменениям в окружении катионов калия и серы, основные изменения наблюдаются в $(Co,Ni)O_6$ -октаэдрах, в которых монотонно увеличиваются значения межатомных расстояний Co/Ni-O.

4) Методами рентгеновской топографии, оптической микроскопии, атомно-эмиссионного и энерго-дисперсионного анализа впервые охарактеризована реальная структура кристаллов KCNSH в зависимости от состава и условий роста, включая секториальную, зонарную, радиальную, мозаичную неоднородности и дислокационную структуру. Показано, что основными причинами образования центров рассеяния являются секториальность и зонарность.

5) Впервые экспериментально, в том числе методом лазерной интерферометрии *in situ*, установлено, что при выращивании монокристаллов KCNSH локальные обменные процессы между кристаллом и раствором могут проходить при изменении состава раствора у растущей грани, в том числе – при изменении скорости потока. Показано, что обменные процессы могут быть подавлены при переохлаждении $\Delta T > 2^\circ C$.

6) Впервые установлена зависимость величины мозаичной неоднородности от переохлаждения раствора и показано, что как и обменные процессы она может быть подавлена при переохлаждении $\Delta T > 2^\circ C$. Это отражает связь мозаичной неоднородности с процессами изоморфного замещения в смешанных кристаллах.

7) На основании исследования механических свойств установлено влияние радиальной неоднородности кристаллов KCNSH на их устойчивость к растрескиванию.

8) Изучено влияние состава смешанных кристаллов KCNSH на их оптические спектры пропускания в интервале 200÷900 нм. Установлено, что кристаллы KCNSH прозрачны в солнечно-слепой области спектра, а степень подавления полос пропускания в окрестностях длин волн 490 и 710 нм зависит от состава кристалла. Показано, что оптимальными оптическими характеристиками для фильтров УФ-С диапазона обладают кристаллы, выращенные из растворов с соотношением $[KCSH]:[KNSH] = 1:2$.

9) На основании анализа спектров пропускания кристаллов, данных рентгеновской топографии и оптической микроскопии установлена связь между про-

зрачностью кристаллов KCNSH в УФ диапазоне и их структурным совершенством, и доказано, что главной причиной снижения пропускания в солнечно-слепой области спектра является неоднородность состава кристаллов, приводящая к генерации центров рассеяния.

10) Изучение источников упругих напряжений в кристаллах KCNSH и условий их формирования позволило предложить и реализовать способы их подавления. А именно:

- использование затравки, эквивалентной по составу растущему кристаллу, позволяет избежать образования множественных включений и дислокаций;

- рост кристаллов в цилиндрическом формообразователе позволяет устранить секториальную неоднородность за счет роста только одного сектора кристалла;

- рост кристаллов методом температурного перепада с постоянной подпиткой по специальному закону для поддержания постоянного состава раствора на грани кристалла в начальном переходном и стационарном режимах позволяет снизить зонарную неоднородность до приемлемого уровня;

- создание переохлаждения $\Delta T > 2^\circ\text{C}$ позволяет подавить обменные процессы между кристаллом и раствором и устранить мозаичную неоднородность;

- создание закрученного потока в формообразователе при скоростях подачи раствора 55-135 см/с позволяет снизить радиальную неоднородность и повысить трещиностойкость кристаллов до приемлемого уровня.

Комплекс этих мер обеспечивает получение кристаллов KCNSH высокого оптического качества с максимальной устойчивостью к растрескиванию и может быть использован для повышения структурного совершенства других водорастворимых смешанных кристаллов.

11) Впервые из кристаллов KCNSH изготовлены оптические фильтры диаметром более 20 мм и высотой более 10 мм, обладающие лучшими оптическими характеристиками и термической устойчивостью в сравнении с эталонным фильтром из кристалла α -NSH и двухкристальным фильтром на основе кристаллов α -NSH и KCSH.

Цитируемая литература

1. Белов А.А., Калинин А.П., Крысюк И.В. и др. Монофотонный сенсор ультрафиолетового диапазона «Скорпион». // Датчики и системы. 2010. № 1. С. 47-50.

2. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П. и др. Монофотонный сенсор ультрафиолетового диапазона «Корона» // Датчики и системы. 2012. Т. 12. № 2. С. 58-61.

3. Коровин Н. А., Калинин А. П., Ильин А. А., Родионов И. Д. Определение координат частицы в координатно-чувствительном детекторе, построенном на основе микроканальных пластин // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Сер. “Приборостроение”. 2009. № 1. С. 67—86.

4. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П. и др. Применение монофотонного сенсора «Корона» для дистанционного мониторинга состояния высоковольтного

оборудования // Главный энергетик. 2012. 6. С. 12-18.

5. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П. и др. Дистанционный мониторинг техногенных источников УФ-излучения с помощью монофотонного сенсора // Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса. 2010. Т. 7. № 2. С. 233-240.

6. Воронцов Д.В., Ильин А.А., Калинин А.П., Коровин Н.А., Овчинников М.Ю., Орлов А.Г., Родионов А.И., Родионов И.Д., Федунин Е.Ю. Новый класс систем технического активного 3D-зрения - МДМ-локаторы // Датчики и системы. 2004. №3. С. 56-61.

7. Белов А.А., Виноградов А.Н., Егоров В.В. и др. Возможности использования координатно-чувствительных монофотонных УФ-С датчиков для навигации воздушных судов в зоне аэродрома // Датчики и системы. 2014. № 1. С. 37–42.

8. Родионов И. Д., Родионов А. И., Калинин А.П. и др. Оптическая система определения координат летательного аппарата, основанная на монофотонной УФ-С технологии для навигационного обеспечения захода на посадку воздушного судна. Патент на изобретение RU 2564934 С1 от 11.03.2014.

9. Егоров В.В., Калинин А.П., Родионов А.И. и др. Бортовая УФ-С-система обнаружения, определения координат очагов пожаров и наведения на них носителя огнегасящей жидкости. Москва. ИКИ РАН. 2019. 12 с.

10. Егоров В.В., Калинин А.П., Родионов А.И. и др. Дистанционное обнаружение очагов пожара с помощью ультрафиолетового сенсора // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2020. Т. 17. № 4. С. 51-57.

11. Родионов И. Д., Родионов А. И. Способ наведения летательного аппарата на очаг пожара и его тушения огнегасящей жидкостью. Патент на изобретение RU 2725596 С1 от 26.09.2019.

12. А. Э. Волошин, Е.Б. Руднева, В.Л. Маноменова и др.. Солнечно-слепой объектив. Патент на полезную модель RU 92206 от 21.10.2009 г.

13. А.Е. Voloshin, S.I. Kovalev, E.B. Rudneva, A.E. Glikin. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions II. Mechanism of interface processes // J. of Crystal Growth. 2004.V. 261. P. 105-117.

14. А.Э. Гликин, Л.Ю. Крючкова, Ю.В. Плоткина, Н.В. Таратин // Доклады академии наук. 2010. Т. 433. № 1. С. 85.

Список статей, опубликованных по теме диссертации

1. Н. А. Васильева, М. С. Григорьева, В. В. Гребенев, А. Э. Волошин. Выращивание и некоторые свойства смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. 2013. Т. 58, № 4. С. 630-634.

2. М.С. Григорьева, Н.А. Васильева, В.В. Артемов, А.Э. Волошин. Мозаичная микронеоднородность в кристаллах твердых растворов $(Co,Ni)K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. 2014. Т. 59, № 2. С. 316-323.

3. Н. А. Васильева, Н. И. Сорокина, А. М. Антипин, И. А. Верин, А. Э. Волошин. Трансформация структуры в ряду смешанных монокристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102, вып. 7. С. 502 – 506.

4. Н. А. Васильева, Д. С. Нуждин, М. А. Фаддеев, В. В. Гребенев, В. А. Лыков, А. Э. Волошин. Элементный анализ состава смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. 2016. Т. 61, вып. 2. С. 306-310.

5. Н. А. Васильева, Н. И. Сорокина, А. М. Антипин, И. А. Верин, А. Э. Волошин Рост и структура монокристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. // Кристаллография. 2016. Т. 61, вып. 1. С. 16-23.

6. Д. А. Воронцов, А. Э. Волошин, В. В. Гребенев, Н. А. Васильева, Е. Л. Ким, В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, В. М. Масалов, А. А. Жохов, Г. А. Емельченко. Рост граней смешанных кристаллов $K_2Co_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. 2017. Т. 62, № 6. С. 986–993.

7. V. M. Masalov, N. A. Vasilyeva, V. L. Manomenova, A. A. Zhokhov, E. B. Rudneva, A. E. Voloshin, G. A. Emelchenko. Growth of mixed $K_2(Ni,Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals under stationary conditions of supercooling and forced convection of the aqueous solution // J. Cryst. Growth. 2017. V. 475. P. 21-25.

8. A. E. Voloshin, V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, N. A. Vasilyeva, V. M. Masalov, A. A. Zhokhov, G. A. Emelchenko. Growth of high-perfect mixed $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals for fabrication of high-efficiency UV optical filters // Journal of Crystal Growth. 2018. V. 500. P. 98-103.

9. Н. А. Васильева, Е. Б. Руднева, В. Л. Маноменова, Ю. В. Григорьев, В. М. Масалов, А. А. Жохов, Г. А. Емельченко, А. Э. Волошин. Исследование радиальной неоднородности и мозаичной микрон неоднородности в смешанных кристаллах KCNSH // Кристаллография. 2019. Т. 64, вып. 5. С. 812–817.

10. A. Voloshin, E. Rudneva, V. Manomenova, N. Vasilyeva, S. Kovalev, G. Emelchenko, V. Masalov, A. Zhokhov. The Problem of Formation of Mixed Crystals and High-Efficiency $K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Optical Filters // Crystals. 2019. V. 9, № 8. P. 390.

11. V. V. Grebenev, M. S. Lyasnikova, S. I. Kovalyov, N. A. Vasilyeva, E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, A. E. Voloshin. Interferometric Study of the Stability of $K_2Co_xNi_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) Mixed Crystal Faces Depending on the Composition and Flow Velocity of the Solution // Crystals. 2020. V. 10. P.1112.

12. A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub, N. A. Vasilyeva, A. E. Voloshin. Hydrodynamics and Mass Transfer during the Solution Growth of the $K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Mixed Crystals in the Shapers // Crystals. 2020. V. 10. P. 982.

13. Vasilyeva, N.; Rudneva, E.; Manomenova, V.; Grigoriev, Y.; Voloshin, A. The Influence of Supercooling and Hydrodynamics on the Mosaic and Radial Inhomogeneity of $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Mixed Crystal // Crystals. 2021. V. 11(11). P. 1368.

14. N. A. Vasilyeva, E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, M. V. Koldaeva, A. E. Voloshin. Influence of Growth Conditions on Mechanical Properties of $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Crystals // Crystals. 2021. V. 11(12). P. 1550.

Патент

1. А.Э. Волошин, М.С. Григорьева, Н.А. Васильева. Способ выращивания смешанных кристаллов сульфата кобальта-никеля-калия для оптических фильтров ультрафиолетового диапазона. Патент на изобретение RU 2547739 С1 от 24.09.2013.