

На правах рукописи



Ермоченков Иван Максимович

**ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДИЭЛЕКТРИКОВ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ НИЗКОЧАСТОТНОМ
ВИБРАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ
НА ЖИДКУЮ ФАЗУ**

Специальность 05.27.06 Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, **Аветисов Игорь Христофорович**, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук **Корсаков Александр Сергеевич**, старший научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «УрФу имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

кандидат технических наук **Кулебякин Алексей Владимирович**, старший научный сотрудник лаборатории «Фианит» федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук**

Защита состоится «28» августа 2019 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muotr.ru/author/1112/>). Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Н. А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Скорости роста граней, характерные для методов выращивания кристаллов из водных растворов, обычно не превышают единиц миллиметров в сутки, поэтому получение крупных кристаллов занимает значительное время. Это обуславливает интерес научного сообщества к поискам способов интенсификации процессов выращивания кристаллов. Так еще в 1945 году увидела свет работа под редакцией О.М. Аншелеса: «Скоростное выращивание однородных кристаллов из растворов», в которой рассматривалась возможность повышения объемов производства монокристаллов сегнетовой соли для производства элементов, которые на тот момент широко применялись в звукозаписывающих устройствах, телефонах и подобных устройствах. Поиск и исследование способов повышения скорости выращивания кристаллов с высоким структурным совершенством является одной из актуальных задач в технологии монокристаллов, решение которой составило основное содержание настоящей диссертационной работы.

Целью диссертационной работы явилось исследование эффективности использования техники аксиальных низкочастотных вибраций для процессов выращивания кристаллов из растворов.

Для достижения указанной цели в работе были решены следующие задачи.

- Спроектирована и изготовлена установка для физического моделирования и выращивания кристаллов с возможностью применения техники аксиальных низкочастотных вибраций.
- Проведено физическое моделирование и определены характеристики массопереноса при различных вибрационных режимах.
- Исследовано влияние вынужденной конвекции, организованной путем применения техники АНВ, на физико-химические свойства растворов молибдата лития.
- Выращены кристаллы Li_2MoO_4 и $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в условиях естественной конвекции и контролируемого тепломассопереноса, организованного путем перемешивания с применением роторной мешалки и использования техники АНВ.
- Исследованы оптические характеристики и структурно-чувствительные свойства кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выращенных при различных условиях тепломассопереноса.

Объекты и методики исследований. Объектами исследований являлись кристаллы Li_2MoO_4 и $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Комплексный анализ состава и свойств

кристаллов и порошковых препаратов на их основе проводился современными методами: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300D, Perkin Elmer), сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), спектрофотометрии в видимом и УФ-диапазонах (Unico-2800, Unico Corp.), комбинационного рассеяния света (QE65000, OceanOptics, USA), рентгенофазового анализа (INEL 2000, France), ИК спектрометрии (Tensor 27, Bruker, USA)

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе.

1. Экспериментально определено, что АНВ воздействие на водный раствор молибдата лития приводит к увеличению растворимости Li_2MoO_4 в диапазоне температур 25-28 °С на 6 ± 1 отн. %.
2. Доказано, что, как и в случае выращивания кристаллов из расплавов методами направленной кристаллизации, использование техники АНВ при выращивании кристаллов из водных растворов позволяет повысить структурное качество выращиваемых кристаллов при одновременном увеличении объемной скорости выращивания.
3. Экспериментально установлено, что при выращивании кристаллов из водных растворов использование техники АНВ приводит к изменению форм ограничения и снижению концентрации структурных дефектов при увеличении объемной скорости выращивания, что связано с термодинамическими изменениями свойств жидкой фазы.

Практическая значимость работы

1. Показана положительная динамика использования АНВ при скоростном выращивании кристаллов.
2. Разработана методика повышения примесной чистоты исходных препаратов, которая позволила повысить содержание основного компонента K_2SO_4 до 99,99 мас. % при этом содержание ионов Na^+ , негативно влияющих на процесс кристаллизации, уменьшилось на 90% и составило $\sim 2 \times 10^{-4}$ мас. %.
3. Разработана конструкция и изготовлена установка для физического моделирования процессов массопереноса и выращивания кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и Li_2MoO_4 из растворов при создании вынужденной конвекции различными способами: перемешивание роторной мешалкой; применения техники АНВ.

Надежность и достоверность полученных результатов основана на статистической значимости экспериментальных данных. Результаты теоретических исследований подтверждены экспериментальными данными, полученными при

помощи взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, включающих в себя порошковую рентгеновскую дифрактометрию, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, UV/VIS/IR-спектрометрию, сканирующую электронную микроскопию.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 4 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении всех стадий экспериментов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по сканирующей электронной микроскопии и примесному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на следующих российских и международных научных форумах: The 1st German Czechoslovak Conference on Crystal Growth (16-18 March 2016, Dresden, Germany); The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, ICCGE-18, (7-12 August 2016, Nagoya, Japan); XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016» (18 – 20 октября 2016 г. Москва); Первый Российский кристаллографический конгресс (21-26 ноября 2016 г. Москва) The 21st American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-21) (July 30th- August 7th 2017 Santa-Fe, New Mexico, USA), XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017» (16 - 20 октября 2017 г. Москва).

По теме диссертации опубликовано:

Всего автором опубликовано 10 работ, из которых 4 статьи в ведущих рецензируемых научных изданиях и 6 докладов на международных и отечественных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, итогов и списка литературы. Общий объем диссертации – 113 страниц, включая 87 рисунков, 14 таблиц и библиографию, содержащую 67 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенной работы, сформулированы цель и задачи работы, проведена оценка научной и практической значимости полученных результатов, указаны положения, выносимые на защиту, обоснованы надёжность и достоверность результатов, обосновано соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.27.06, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе проведен литературный обзор фундаментальных и прикладных проблем при выращивании кристаллов из водных растворов. Представлен обзор различных способов воздействия на массоперенос, используемых в классических и скоростных методах выращивания кристаллов из водных растворов. Рассмотрены теоретические и практические аспекты применения вибрационного воздействия в технологии выращивания кристаллов. Обусловлены причины выбора материалов, а также изложены основные физико-химические свойства $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и Li_2MoO_4 .

Во второй главе содержится информация об используемых материалах и реактивах, описаны условия синтеза необходимых веществ, а также основные методики, применяемые в работе, а именно: методика приготовления насыщенных растворов $K_2Co(SO_4)_2$ и Li_2MoO_4 ; методика измерения вязкости насыщенных растворов $K_2Co(SO_4)_2$; методики выращивания кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и Li_2MoO_4 ; методика определения собственных и примесных элементов в препаратах на основе K_2SO_4 , $CoSO_4$ и $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ методом МС-ИСП; методики исследования спектров пропускания и комбинационного рассеяния света; методика сканирующей электронной микроскопии; методики повышения примесной чистоты методами перекристаллизации и при испарении растворителя и постепенном охлаждении.

Третья глава посвящена физическому моделированию процессов массопереноса при аксиальном низкочастотном вибрационном (АНВ) воздействии на жидкую фазу. В экспериментах варьировались частота и амплитуда колебаний вибрирующего диска, и были определены оптимальные значения этих параметров, при которых обеспечивалось полное перемешивание раствора по всему объему. Моделирование выращивания кристаллов молибдата лития проводили с использованием плоского диска и диска с П-образным профилем в двух положениях. Моделирование выращивания сульфата калия-кобальта гексагидрата с использованием комбинированной системы диск+кольцо. Дополнительно следует отметить, что при вибрационном течении полимерные частицы трейсеров, используемы для визуализации потоков при физическом моделировании процессов, обладают спиралеобразной траекторией движения, поэтому реальная скорость потоков

превышает осредненную скорость потока в 5-8 раз.

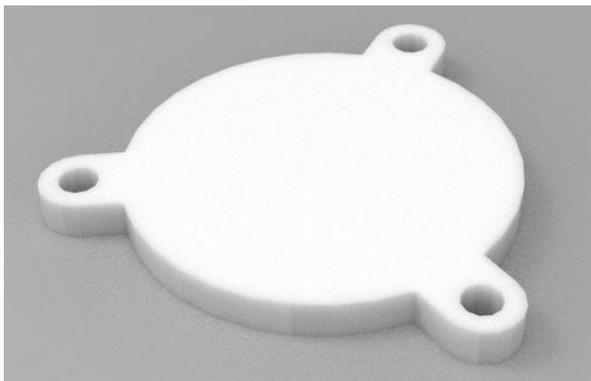
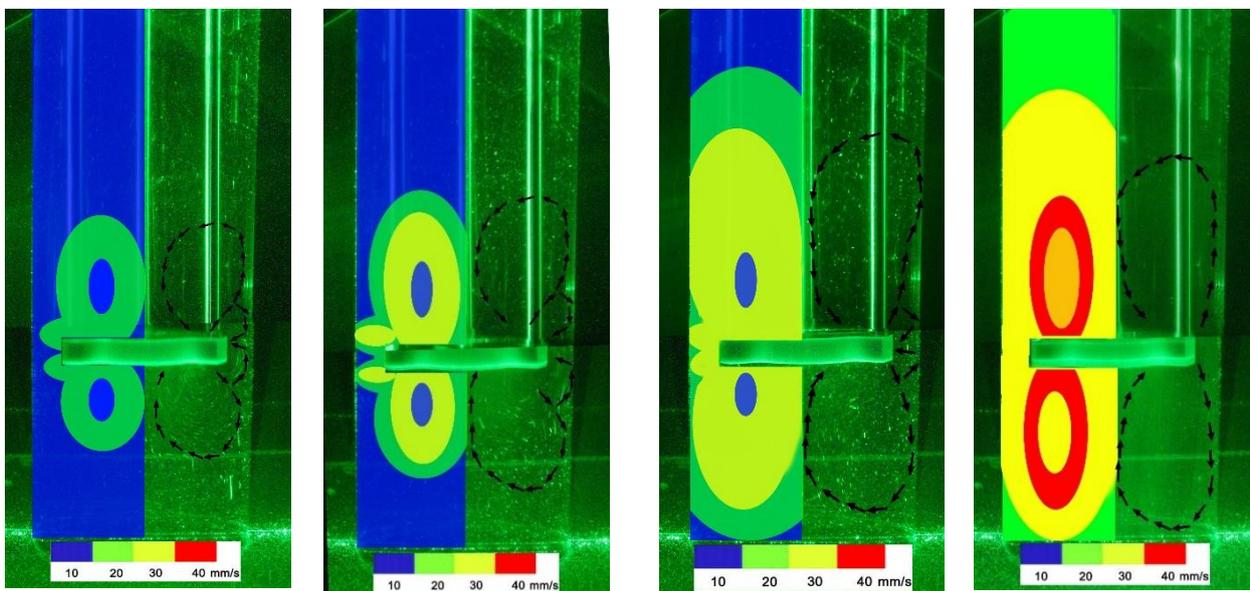


Рис. 1. Внешний вид плоского диска

При фиксированной амплитуде 11,2 мм и частоте вибрационного воздействия до 10 Гц эффективность вибрационного воздействия достаточно мала: в центральной части возникают характерные потоки, однако и эффективная глубина перемешивания и скорости течений не превышают 20 мм/с (Рис. 1, Рис. 2).

Участки раствора в пристеночной области, у поверхности и у дна остаются застойными. С увеличением частоты до 15 Гц, глубина перемешивания увеличивается, предельная скорость возрастает до 30 мм/с, однако застойные области все равно остаются.



$A=10$ Гц; $f=11,2$ мм $A=15$ Гц; $f=11,2$ мм $A=20$ Гц; $f=11,2$ мм $A=25$ Гц; $f=11,2$ мм

Рис. 2. Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании плоского диска

При частоте 20 Гц, активно перемешивается уже почти весь объем, но в донной и приповерхностной областях еще не развиваются потоки с достаточной скоростью. Наконец, при частоте 25 Гц скорости потоков достигают 40 мм/с, и весь объем раствора перемешивается без формирования застойных зон.

Наличие проточки в диске позволяет изменять форму потоков (Рис. 3, Рис. 4). Течения приобретают более овальную траекторию, глубина перемешивания, по сравнению с плоским диском, возрастает примерно на 15-20 % без увеличения скоростей потоков. В остальном результаты схожи с моделированием для плоского

диска – эффективное перемешивание наступает только при частоте 25 Гц.

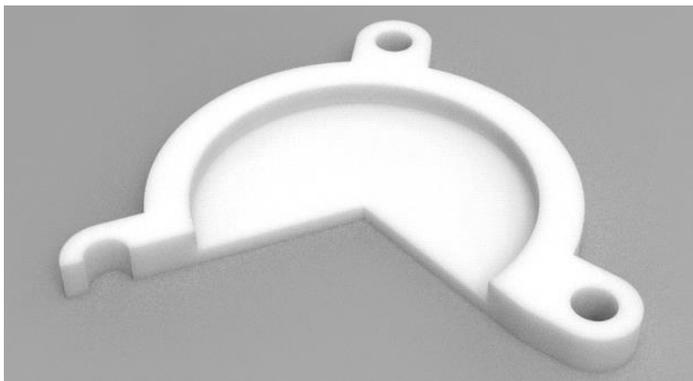
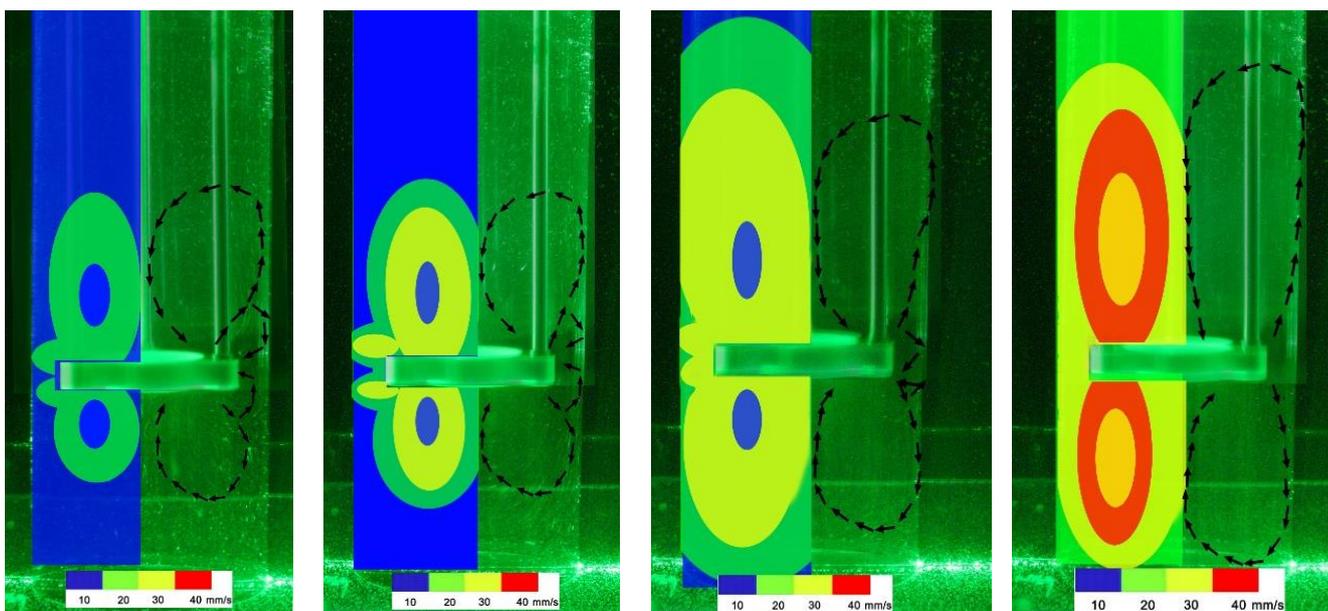


Рис. 3. Внешний вид вибрирующего диска с П-образной образующей

Выращивание кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ традиционно производится из водных растворов методом снижения температуры. При этом используется разделение ростового объема при помощи пьедестала с подставками. В «мертвый объем» на дне под пьедесталом за счет потоков, создаваемых роторной мешалкой,

удаляются паразитные кристаллы, образующиеся на поверхности пьедестала. Это предотвращает возможность их срастания с целевым кристаллом, но приводит к снижению концентрации целевого вещества в растворе. С точки зрения технологии выращивания крупных монокристаллов представляет интерес поиск способа устранения таких потерь.



$A=10$ Гц; $f=11,2$ мм $A=15$ Гц; $f=11,2$ мм $A=20$ Гц; $f=11,2$ мм $A=25$ Гц; $f=11,2$ мм

Рис. 4. Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании диска с П-образной образующей, выемкой вверх

С целью растворения паразитных кристаллов в области под пьедесталом и возвращения вещества в объем была разработана комбинированная система диск + кольцо, которое устанавливалось с зазором на уровне пьедестала. Оценка совместного влияния компонентов и сравнение эффективности комплексного воздействия комбинированного осциллирующего тела и компонентов в отдельности представляла

значительный интерес, поэтому было проведено физическое моделирование для диска и кольца по отдельности, после этого исследовалась единая система.

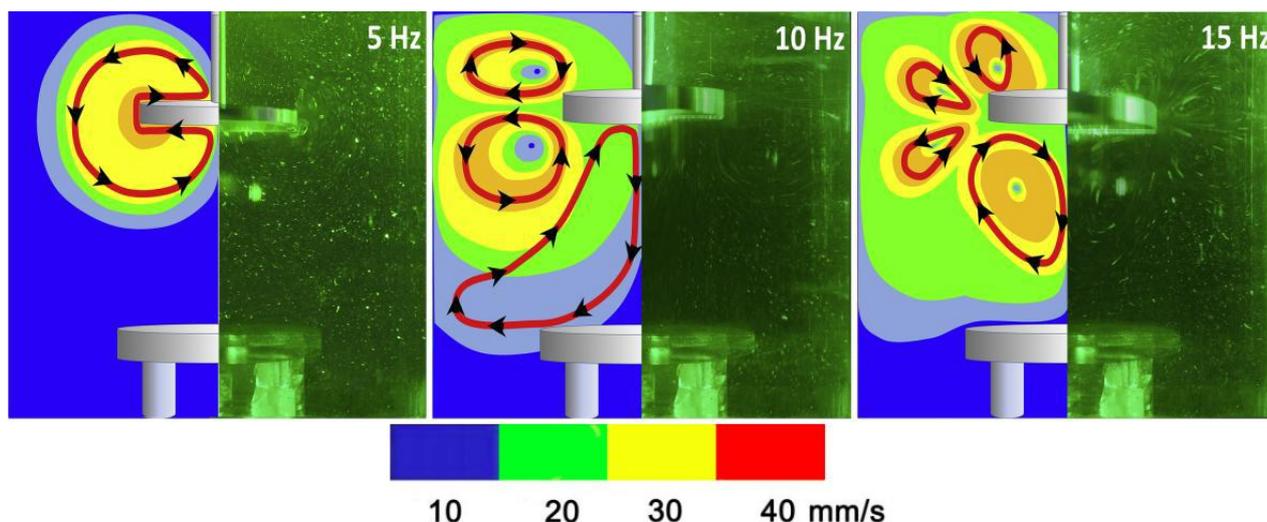


Рис. 5. Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании плоского диска

Использование диска такого размера (соотношение диаметра диска и диаметра кристаллизатора составляет 1:2,5 Рис. 5) показало, что в системе создаются течения с недостаточными скоростями даже при частоте 25 Гц и амплитуде 11,2 мм.

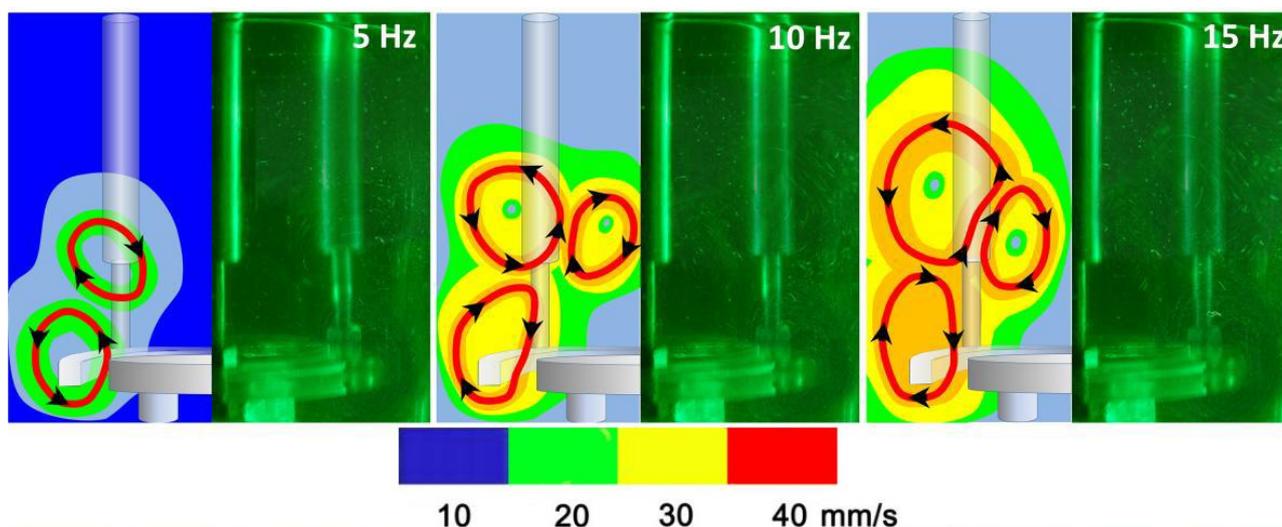


Рис. 6. Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании кольца

Применение кольца создает достаточно интенсивные потоки в области пьедестала, однако в центральной области и приповерхностном слое присутствуют застойные зоны даже при частоте 25 Гц и амплитуде 11,2 мм (Рис. 6).

Использование комбинированной системы (Рис. 7) положительно влияет на массоперенос в ростовой системе, позволяет избежать образования застойных зон как в области затравкодержателя, так и в центральной части кристаллизатора и приповерхностном слое раствора, и, при этом, не обладает какими-либо явными

недостатками, поэтому использование комбинированной системы является предпочтительным.

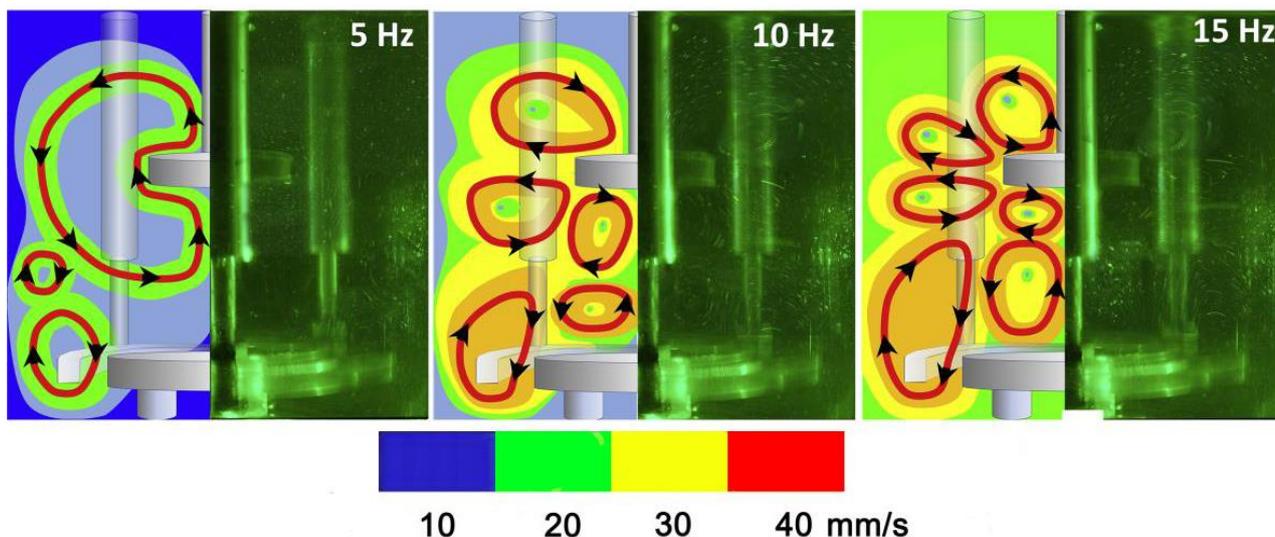


Рис. 7. Физическое моделирование вынужденных вибрационных течений при использовании системы диск + кольцо

В четвертой главе представлены результаты исследования растворимости Li_2MoO_4 в условиях АНВ воздействия, результаты выращивания кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и Li_2MoO_4 и исследования их свойств.

В процессе выращивания кристаллов Li_2MoO_4 было установлено аномальное увеличение растворимости при АНВ-активации раствора, которое составило $6 \pm 1\%$ от равновесного значения (Таблица 1).

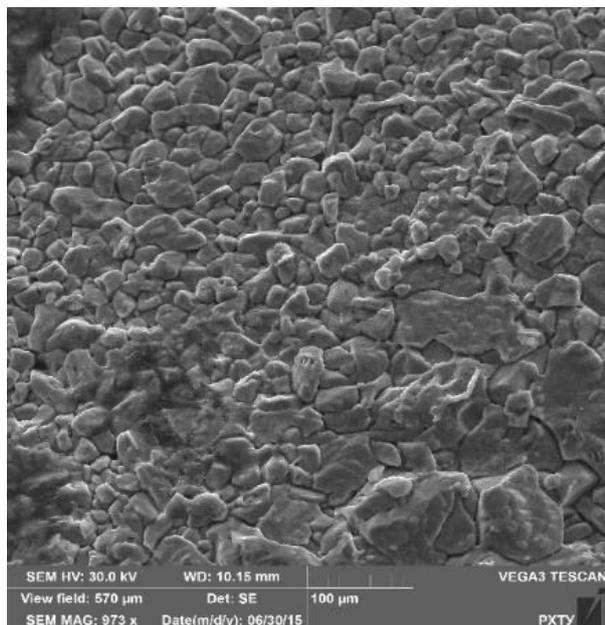
Таблица 1 – Растворимость Li_2MoO_4 в воде при различных температурах

Температура, $\pm 0,1^\circ\text{C}$	Литературные данные по растворимости, мас. %	Растворимость при перемешивании мешалкой, мас. %	Растворимость при приложении вибраций, мас. %
25	44,14	44,32	46,47
25,9	44,10	43,97	46,42
26,4	44,0841	44,04	46,38
25,5	44,12159	44,22	46,49
28.5	43,99642	43,97	46,27

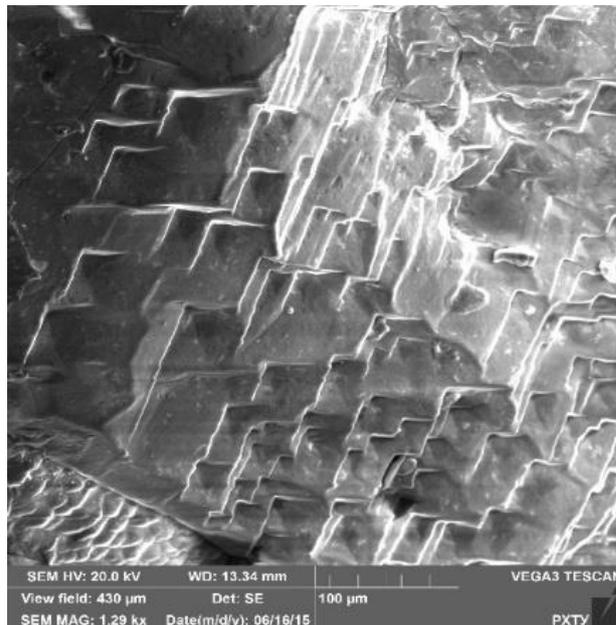
Выращивание кристаллов Li_2MoO_4

Кристаллы Li_2MoO_4 выращивали методом испарения растворителя в условиях естественной конвекции (ЕК), перемешивания роторной мешалкой (РМ) и АНВ-

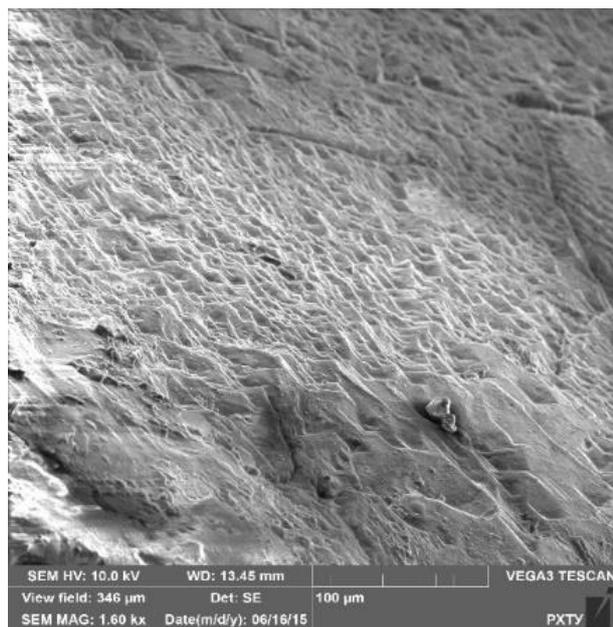
активации (АНВ). Результаты исследования кристаллов, выращенных при скорости отбора растворителя 20 мл/сутки методом сканирующей электронной микроскопии (Рис.8) показали, что принудительное перемешивание раствора приводит



Естественная конвекция



Роторная мешалка



АНВ

Рис.8. СЭМ изображения морфологии поверхности образцов Li_2MoO_4 , при различных способах организации конвекции в жидкой фазе

к изменению морфологии граней выращиваемых кристаллов, по нашему мнению, данное явление может быть вызвано сменой механизмов роста кристаллов с механизма роста 3D зародышами на механизм послойного роста. Анализ морфологии поверхности выращенных кристаллов показал, что применение техники АНВ приводит к уменьшению размера ступеней роста. Это можно объяснить как за счет более эффективного уменьшения толщины диффузионного слоя в процессе выращивания, так и за счет изменения структуры жидкой фазы.

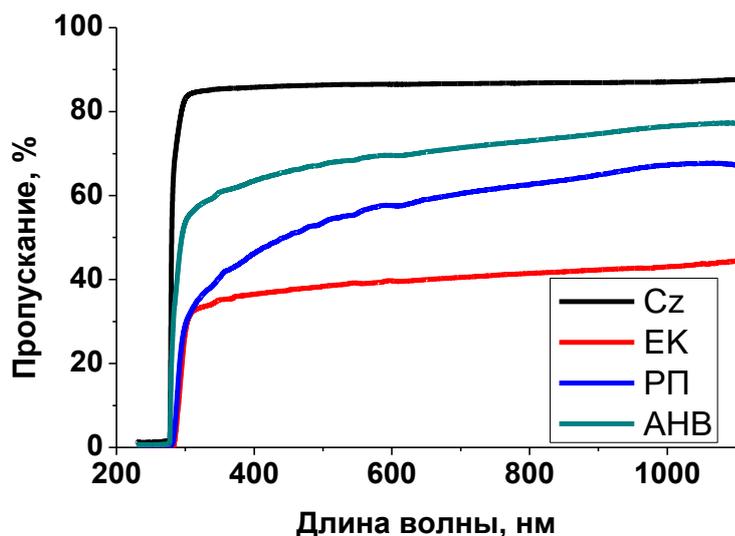


Рис. 9. Спектры оптического пропускания образцов молибдата лития Li_2MoO_4 выращенных при скорости отбора растворителя 20 мл/сут

Измерение спектров пропускания кристаллов (Рис. 9) было проведено на вырезанных пластинах толщиной 5 мм. АНВ-кристалл обладал наибольшей прозрачностью во всем диапазоне измеряемой величины (190-1100 нм), по сравнению с кристаллами, выращенными с применением роторной мешалки и в условиях естественной конвекции.

Пропускание АНВ-кристалла приближается к пропусканию кристалла Li_2MoO_4 , выращенного из расплава по методу Чохральского.

Кристаллы, выращенные с применением АНВ, оказались в среднем на 10-15% более прозрачными, по сравнению с кристаллами, выращенными с применением роторной мешалки и на 30% - по сравнению с кристаллами, выращенными в условиях естественной конвекции.

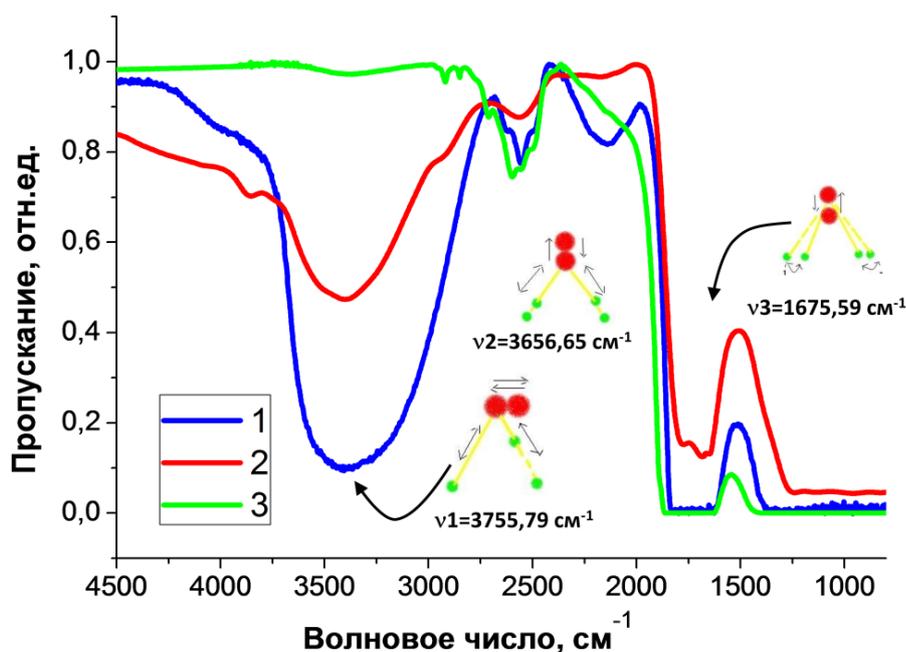


Рис.10. Спектры пропускания образцов молибдата лития Li_2MoO_4 в ИК-области: 1 – кристалл, выращенный без перемешивания; 2 – АНВ кристалл; 3 – кристалл выращенный методом Чохральского

Анализ спектры поглощения в ИК-области показал, что в кристаллах, выращенных из водных растворов, присутствует значительное количество воды,

которой соответствует поглощению в диапазоне 2600-3800 cm^{-1} (Рис.10).

Однако в АНВ-кристаллах пики, соответствующие колебательным модам ОН групп ($\nu_1=3755,79 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=3656,65 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3=1675,59 \text{ cm}^{-1}$) в структуре кристалла, обладают меньшими интенсивностями и ширинами, что указывает на меньшее содержание остаточной воды в АНВ-кристаллах по сравнению с ЕК- и РП-кристаллами.

Таблица 2 – Характеристики спектров КРС кристаллов Li_2MoO_4 , выращенных при различных условиях организации конвекции в жидкой фазе

Сдвиг частот КРС, $\text{cm}^{-1}(\pm 2)$	FWHM, $\text{cm}^{-1} (\pm 0,02)$		
	ЕК	РП	АНВ
298	28,90	27,08	17,64
312	8,40	7,29	2,12
325	28,97	14,61	13,86
355	39,15	30,51	19,94
422	63,89	53,53	46,49
821	22,18	19,32	18,67
843	20,66	19,94	18,31
881	22,38	21,98	21,47
905	14,43	14,32	14,28

Это может быть связано с тем, что при использовании техники АНВ изменяется структура раствора и частицы обладают меньшими размерами, поэтому в процессе адсорбции частиц и последующей кристаллизации происходит меньший захват воды.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света показало, что кристаллы, выращенные с применением АНВ, обладали наименьшими показателями FWHM для характеристических колебаний (Таблица 2), что свидетельствует о повышении структурного качества, относительно остальных кристаллов.

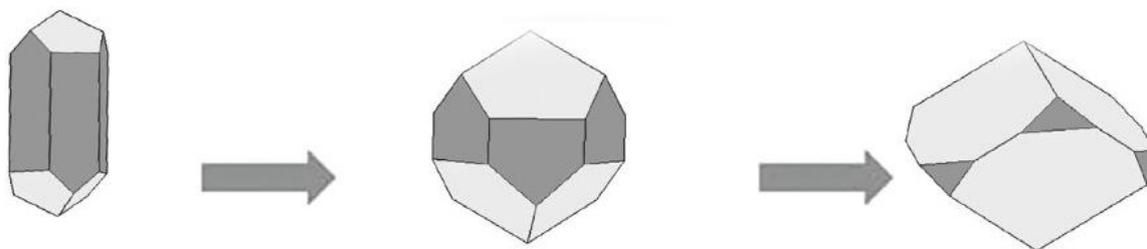


Рис.11. Моделирование форм огранения выращенных кристаллов Li_2MoO_4

Моделирование форм огранения выращенных кристаллов (Рис.11) показало, что

для кристаллов, выращенных в условиях естественной конвекции, характерно преобладание граней гексагональной призмы для всех скоростей выращивания; у кристаллов, выращенных при перемешивании роторной мешалкой также наблюдается преобладание граней гексагональной призмы при высоких скоростях выращивания, однако при снижении скорости увеличивается вклад граней ромбоэдра. У кристаллов, выращенных с применением АНВ, грани ромбоэдра преобладают во всех случаях.

Выращивание кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$

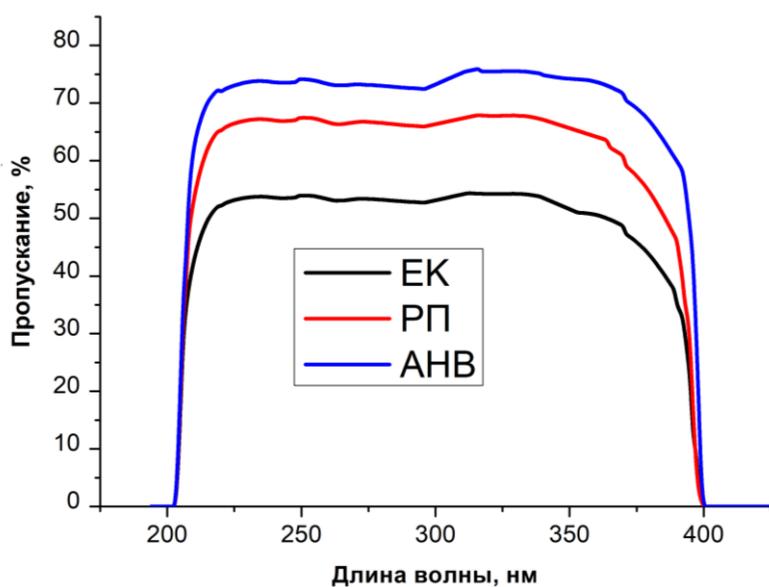


Рис.12. Спектры поглощения кристаллов, скорость охлаждения $6^\circ\text{C}/\text{сутки}$

Процесс выращивания кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ проводился в диапазоне $45-30^\circ\text{C}$. Кристаллы, выращенных при скорости снижения температуры 6°C в сутки, выращенные с применением АНВ, оказались в среднем на 12% более прозрачными, по сравнению с кристаллами, выращенными при перемешивании роторной мешалкой и на 25% - в сравнении с кристаллами,

выращенными в условиях естественной конвекции (Рис.12).

Результаты исследования ямок травления показали, что применение АНВ позволило уменьшить количество дислокаций в 10-100 раз, по сравнению с кристаллами, выращенными без применения принудительной конвекции.

Таблица 3. Плотность дислокаций на различных гранях $K_2CoSO_4 \times 6H_2O$, выращенных в различных условиях теплопереноса при скорости охлаждения $12^\circ\text{C}/\text{сутки}$

Грань	Естественная конвекция	АНВ
001	$2,5 \times 10^4$	$4,0 \times 10^3$
$1\bar{1}0$	$4,4 \times 10^3$	$3,5 \times 10^2$
110	$1,3 \times 10^4$	$1,4 \times 10^2$

Результаты измерения спектров комбинационного рассеяния кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ также показали, что кристаллы, выращенные с применением АНВ обладали лучшим структурным качеством, о чем можно судить о меньшей

интенсивности шумов и повышении значения показателя FWHM (Таблица 4).

Таблица 4. Характеристики спектров КРС кристаллов $K_2CoSO_4 \times 6H_2O$, выращенных при различных условиях теплопереноса

Сдвиг частот КРС, $cm^{-1}(\pm 2)$	FWHM, $cm^{-1} (\pm 0,02)$		
	ЕК	РП	АНВ
462	221,03	37,44	5,81
478	71,16	29,47	21,78
616	37,59	36,87	19,17
665	19,34	11,32	10,95
986	8,17	8,17	8,00
1081	21,29	20,33	15,23
1114	235,92	30,44	30,26
1156	27,93	18,29	15,66

Анализ микротвердости кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$, выращенных с применением АНВ и в условиях естественной конвекции, на грани [110] (Рис. 13), показал, что микротвердость кристалла, выращенного с применением АНВ, немного ниже микротвердости кристалла, выращенного в условиях естественной конвекции, однако в диапазоне высоких нагрузок превышает её более чем на 30%.

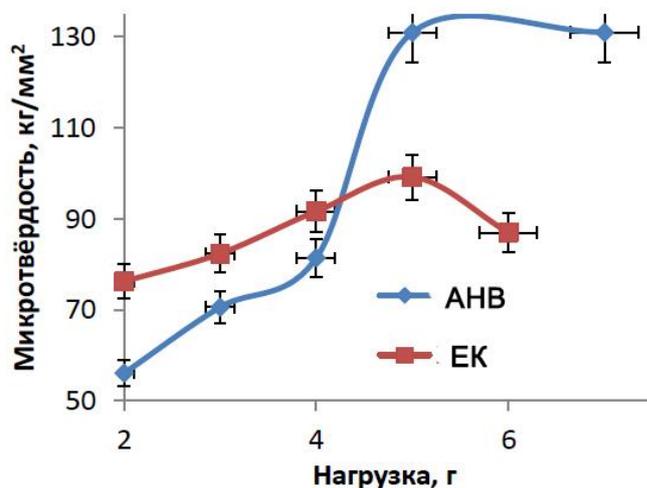


Рис. 13. Микротвердость кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ на грани [110]

У кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ также наблюдалось изменение формы ограничения (Рис.14). В кристаллах, выращенных с применением АНВ, полностью вырождались грани $11\bar{1}$, а площадь грани $20\bar{1}$ значительно уменьшалась.

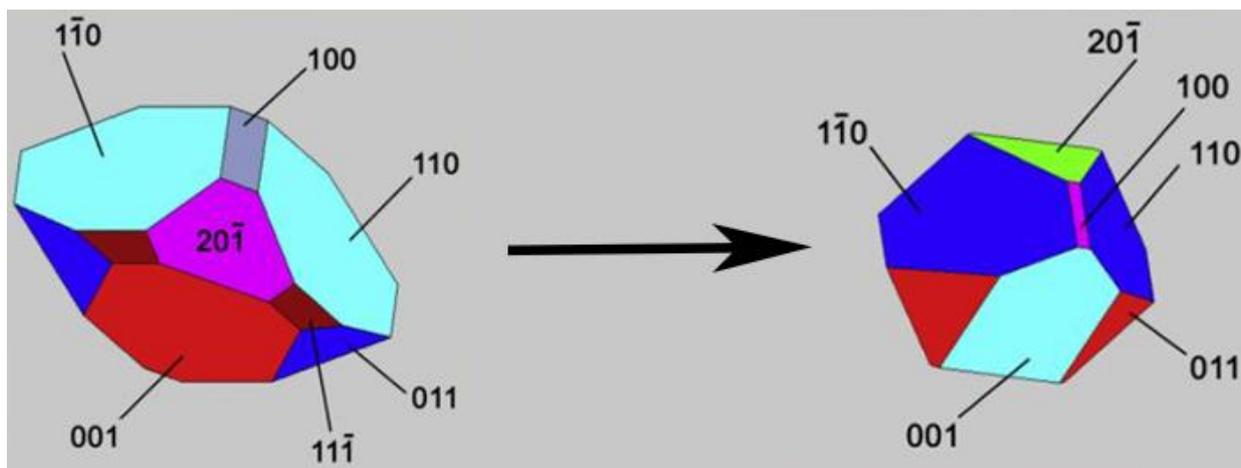


Рис.14. Моделирование форм ограничения выращенных кристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ ЕК (слева) и АНВ (справа)

В пятой главе представлено обсуждение полученных в работе результатов. Проведенные исследования подтвердили предположение о том, что использование техники аксиального низкочастотного вибрационного (АНВ) воздействия положительно влияет на процесс выращивания кристаллов из водных растворов: повышает массовую скорость роста, улучшает структурное качество кристаллов и их функциональные характеристики. Таким образом, результаты применения техники АНВ при выращивании кристаллов сложных химических соединений из водных растворов по итоговым показателям интенсификации процесса выращивания аналогичны результатам, полученным для процессов выращивания кристаллов из конгруэнтных расплавов химических соединений. Это еще раз подтверждает, что техника АНВ не просто позволяет управлять процессом массопереноса в жидкой фазе, но и изменяет термодинамическое состояние ростовой системы.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Разработана методика повышения примесной чистоты кристаллического K_2SO_4 , которая позволила повысить содержание основного компонента до 99,99 мас.% при этом содержание ионов Na^+ , негативно влияющих на процесс выращивания монокристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$, снижено до $\sim 2 \times 10^{-4}$ мас.%.
2. Разработана конструкция и изготовлена установка для физического моделирования и выращивания монокристаллов $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ и Li_2MoO_4 из растворов, позволяющая создавать вынужденную конвекцию различными способами: перемешивание роторной мешалкой; с помощью аксиальных низкочастотных вибраций (АНВ).

3. Определены оптимальные параметры вибрационного воздействия при выращивании кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов по результатам физического моделирования процесса вынужденного массопереноса с применением гармонически осциллирующих тел различной формы.
4. Экспериментально показано, что зависимость растворимости Li_2MoO_4 в воде в интервале температур 25-28,5°C носит ретроградный характер при этом активация раствора аксиальными низкочастотными вибрациями приводит к увеличению растворимости на 6 ± 1 отн. %.
5. Экспериментально установлено, что создание вынужденной конвекции с помощью АНВ по сравнению с методом роторного перемешивания (РП) и естественной конвекции (ЕК) позволяет:
 - улучшить структурное качество монокристаллов;
 - увеличить выход (Q) монокристаллического материала:
 для кристаллов Li_2MoO_4 $Q_{\text{РП}}/Q_{\text{ЕК}} = 136$ %, $Q_{\text{АНВ}}/Q_{\text{ЕК}} = 185$ %,

 для кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ $Q_{\text{РП}}/Q_{\text{ЕК}} = 16$ %, $Q_{\text{АНВ}}/Q_{\text{ЕК}} = 35$ %;
 - повысить прозрачность (Т%) кристаллов Li_2MoO_4 в диапазоне 200-1100 нм более чем в 1,5 раза; кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне 200-280 нм на 10% ($T_{\text{АНВ}} - T_{\text{РП}}$) и на 24% ($T_{\text{АНВ}} - T_{\text{ЕК}}$).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Sadovsky A., **Ermochenkov I.**, Dubovenko E., Sukhanova E., Bebyakin M., Dubov V., Avetissov I. Potassium-cobalt sulphate crystal growth assisted by low frequency vibrations // Journal of Crystal Growth. 2018. V 483. P. 31-38. (*WoS, Scopus*)
2. Barinova O., Sadovskiy A., **Ermochenkov I.**, Kirsanova S., Sukhanova E., Kostikov V., Belov S., Mozhevitina E., Khomyakov A., Kuchuk Z., Zharikov E., Avetissov I. Li_2MoO_4 crystal growth from solution activated by low-frequency vibrations // Journal of Crystal Growth. 2017. V 457. P. 151-157. (*WoS, Scopus*)
3. Barinova O., Sadovskiy A., **Ermochenkov I.**, Kirsanova S., Khomyakov A., Zykova M., Kuchuk Z., Avetissov I. Solid solution $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ crystal growth and characterization // Journal of Crystal Growth. 2017. V. 468. P. 365-368. (*WoS, Scopus*)
4. Barinova O.P., **Ermochenkov I.M.**, Kuchuk Z.S., Kirsanova S.V., Belov S.D., Sadovskii A.P., Mozhevitina E.N., Khomyakov A.V., Avetisov I.Kh. Growth of Li_2MoO_4 Crystals from Activated Water Solutions // Glass and Ceramics. 2016. V. 72. P. 425-429. (*Scopus*)
5. **Ермоchenков И.М.**, Жарков Д.О., Хромова Е.С., Можевитина Е.Н., Садовский А.П., Аветисов И.Х. Получение высокочистого сульфата калия // Высокочистые вещества и материалы. получение, анализ, применение. XVI Всероссийская

конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых, Нижний Новгород, 28-31 мая 2018 г . Р. 115.

6. **Ермоченков И.М.**, Дубовенко Е.В., Садовский А.П., Корнилова А.С., Аветисов И.Х., Суханова Е.А. Влияние конфигурации вибрирующего тела на эффективность теплопереноса в жидкой фазе при выращивании кристаллов // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Том XXXI. 2017. № 4. С. 77-79.
7. Дубовенко Е.В., **Ермоченков И.М.**, Садовский А.П., Аветисов И.Х. Анализ структуры раствора при выращивании кристаллов сульфата кобальта-дикалия с активацией процесса аксиальными низкочастотными вибрациями // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Том XXX. 2016. № 3. С. 126-127.
8. Barinova O., Sadovskiy A., **Ermochenkov I.**, Kirsanova S., Khomyakov A., Avetissov I. Solid solution $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ crystal growth and characterization // Technical Digest The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Nagoya, Japan, August 7-12, 2016, P. 87 TuP5-G06-4.
9. Дубовенко Е.В., **Ермоченков И.М.**, Садовский А.П., Аветисов И.Х. Выращивание кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ с применением техники аксиальных низкочастотных вибраций // Сборник тезисов 1-го Российского кристаллографического конгресса (Москва, ВДНХ 21-26 ноября 2016 г.). – СПб.: Издательско-полиграфический комплекс «НП - Принт», 2016.С. 406.
10. Sadovskiy A., Barinova O., Kirsanova S., Belov S., Ermochenkov I., Zyкова M., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetissov I. Li_2MoO_4 crystal growth from solution activated by low-frequency vibrations // European Conference on Crystal Growth, ECCG5 9-11 September 2015, Area della Ricerca CNR, Bologna, Italy, Abstracts Book S04-P60.

Заказ №

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева