

В диссертационный совет Д 212.204.12 при Российском Химико-Технологическом Университете им. Д.И. Менделеева

О Т З Ы В

Официального оппонента

на диссертационную работу Сухановой Екатерины Андреевны «Низкочастотная вибрационная активация расплавов в процессе выращивания кристаллов химических соединений методами направленной кристаллизации», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

1. Актуальность темы диссертации и ее значимость для экономики Российской Федерации

В настоящее время монокристаллические материалы несколько проигрывают в технологичности другим неорганическим материалам. Однако во многих областях науки и техники совершенно невозможно обойтись без монокристаллов. А в других областях они по своим функциональным характеристикам превосходят немонакристаллические материалы. Как вариант, возможно повышение технологичности выращивания монокристаллов за счет увеличения скорости роста, однако при этом обычно страдает качество.

Внесение колебательных процессов при выращивании монокристаллов, способствует повышению скорости роста. При подборе соответствующих параметров колебаний, качество монокристаллов улучшается. В частности, в литературе описаны работы, в которых при активации расплавов аксиальными низкочастотными вибрациями (АНВ) получены качественные монокристаллы, при этом скорость роста была увеличена в несколько раз.

Без сомнения, это связано с процессами, проходящими в расплаве при его активации, поэтому актуальность исследований в области термодинамических и структурных особенностей поведения расплава при воздействии низкочастотными аксиальными вибрациями, составляющих основную часть диссертационной работы, не вызывает сомнения. В работе приведены результаты, которые подтверждают высокую эффективность метода АНВ активации расплава при росте кристаллов.

2. Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования

Диссертантом выполнена большая работа по моделированию процессов, проходящих в расплаве при активации. Моделирование выполнено с применением современных программ. Также показано, что результаты моделирования подтверждаются экспериментальными исследованиями, приведенными в диссертации.

В диссертации в полной мере применены современные методы исследования, а именно, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия, рентгено-фазовый анализ (РФА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгено-флуоресцентный зондовый микроанализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Применение современных методов исследований позволило с высокой степенью достоверности описать структуру расплавов и объяснить процессы, проходящие в расплаве, при активации их АНВ. Все методы реализованы на современном научном оборудовании, проведено большое количество измерений и выполнена статистическая обработка данных, поэтому достоверность полученных экспериментальных данных не вызывает сомнений.

Основные положения и результаты работы докладывались на национальных и международных конференциях по росту кристаллов. По теме работы опубликовано 8 статей в международных журналах по росту кристаллов.

3. Новизна научных положений, выводов и рекомендаций диссертации

Научная новизна диссертационной работы заключается в обосновании положительного влияния АНВ на рост кристаллов посредством организации в расплавах вибрационных потоков, что приводит к структурным перестройкам в расплаве. Также установлены закономерности в изменении структуры расплава различных химических соединений (NaNO_3 , органическая кислота и смесь парафинов) в зависимости от температуры и интенсивности вибраци-

онной активации расплава, и экспериментально установлено различие в характере плавления кристаллов, выращенных традиционным методом Чохральского и при АНВ активации расплава.

4. Практическое значение результатов работы

Практическое значение результатов работы заключается в разработке модели процесса тепломассопереноса в конденсированных фазах при выращивании кристаллов методом направленной кристаллизации при воздействии на расплав аксиальными низкочастотными колебаниями погруженного инертного тела. По результатам моделирования процесса установлено распределение температур и скоростей у фронта кристаллизации при различных вибрационных режимах, обеспечивающих контроль за формой фронта кристаллизации от выпуклого, через плоский вплоть до вогнутого, что позволило вырастить монокристаллы с повышенным структурным совершенством. Сконструирована и изготовлена установка для измерения спектров КРС расплава химических соединений в интервале температур от 25 до 370°C и на ее основе разработана методика.

5. Общая характеристика работы

Диссертационная работа содержит введение, четыре главы, заключение с выводами, 3 приложения. Объем диссертации – 137 страниц, диссертация включает 61 рисунок, 15 таблиц и 191 ссылку на литературу.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Во введении изложены актуальность, цели диссертационной работы, объекты и методики исследований, научная новизна и практическая значимость работы, надежность и достоверность результатов. Описан личный вклад автора и представлен список конференции, на которых докладывались результаты работы. Показано соответствие содержания работы паспорту специальности.

Первая глава – это обзор литературы, где описаны строение и свойства расплавов неорганических соединений и представлены различные способы внешней активации расплава. Особое внимание уделено определению

структуры расплавов методом рентгеновской дифракции при активации расплава методом аксиальных низкочастотных вибраций.

Во второй главе описана модель, которая позволяет рассчитывать тепломассоперенос в жидкой фазе ростовой системы. Проведена верификация модели путем сравнения результатов расчета модели с экспериментальными картинками скоростей и температур, полученных в постановочном эксперименте с водно-глицериновой смесью. Представлены результаты численного моделирования процесса выращивания кристаллов NaNO_3 методом Чохральского при активации расплава АНВ. Используемая расчетная модель позволяет увидеть картину потоков и распределение температур в расплаве, а также вычислить форму фронта кристаллизации для различной частоты и амплитуды вибраций погруженного в расплав диска. Проведена оценка энергетической эффективности АНВ процесса, и показано, что при небольших затратах энергии возможна эффективная активация расплава за счет диссоциации кластеров (ассоциатов молекул) в расплаве.

Третья глава посвящена анализу структуры расплавов, активированных и неактивированных АНВ, и кристаллов, выращенных из активированных и неактивированных расплавов.

Для определения структуры расплава методом КРС представлена методика и сконструирована ячейка, позволяющая проводить измерения структуры расплава, активированного и неактивированного АНВ. Приведены результаты исследования структуры расплава NaNO_3 методом КРС. Определена температурная зависимость степени активации расплава нитрата натрия, рассчитанная по данным КРС для мод, чувствительных к изменению структуры расплава под действием АНВ.

Также проведено сравнение спектров КРС, полученных при вибрирующем и неподвижном диске, для расплавов органических кислот (маргариновой и стеариновой) и для смеси парафинов. Сопоставление полученных данных позволило вывести общую закономерность изменения структуры расплава под действием АНВ.

Исследование кристаллов, выращенных по рекомендованным режимам в конфигурации метода Чохральского с неподвижным и вибрирующим погруженным в расплав диском, методами РФА и ДСК анализа позволили автору выявить различия в тепловых эффектах плавления и процессах полиморфных переходов. Автором убедительно показано, что изменение структуры расплава в процессе роста при воздействии АНВ приводит к изменению термохимических свойств выращиваемых кристаллов.

В четвертой главе проведено обобщение результатов исследований. На основании ДТА, ДСК и РФА исследований диссертантом предложена диаграмма энергетических состояний кристалла и расплава NaNO_3 . Особое внимание уделено вопросу разности температур плавления кристаллов, выращенных без АНВ и с активацией. Автор предположил, что из-за различной конфигурации потоков в расплаве, химический потенциал кислорода на фронте кристаллизации при термоконвекции выше, чем при активации расплава АНВ, что приводит к нестехиометрии по кислороду и увеличению относительного валового содержания кислорода в кристаллах, выращенных из расплава неактивированного АНВ, и, соответственно, увеличивает температуру кристаллизации. Автор показал, что предложенное объяснение согласуется с результатами рентгено-флуоресцентного определения состава кристаллов, выращенных при активации расплава и без АНВ.

Все вышесказанное позволяет заключить, что полученные автором результаты и выводы обладают новизной, а выполненная работа представляет научный интерес и имеет существенное практическое значение.

6. Основные замечание по работе

1. В работе встречаются досадные опечатки. В литературном обзоре встречаются рисунки без детальных комментариев.

2. В литературном обзоре не обсуждаются достоинства и недостатки различных методов активации расплавов, в частности, методов вибрационного воздействия.

3. В экспериментальной части детально не рассматривается вопрос о влиянии геометрии осциллирующего тела на процесс тепломассопереноса и

активации расплава.

4. Автор пишет, что температура начала плавления препарата, полученного из активированного расплава по данным ДСК составляет 572 К (стр.104), при этом по данным рентгеновской дифрактометрии у этого же препарата (стр. 101) при 573 К наблюдается кристаллическая структура. Вопрос состоит в том, какова же истинная температура плавления данного образца?

5. На стр. 107 автор пишет что *«Исходя из условий стабильности фазы, при большем химическом потенциале концентрация сверхстехиометрического кислорода будет выше либо будет ниже концентрация вакансий в подрешетке натрия. Так как в литературе отсутствуют данные о нестехиометрии нитрата натрия, то данные предположения равновероятны»*. Данное утверждение ошибочно, так как понижение концентрации вакансий в подрешетке натрия приведет к снижению валовой концентрации кислорода, в то время как повышение количества сверхстехиометрического кислорода приведет к повышению валовой концентрации кислорода.

6. Результаты исследования выглядели бы еще более убедительно при наличии экспериментальных данных о вязкостных характеристиках расплавов исследуемых веществ, так как из обзора литературы следует, что эта физическая величина наилучшим образом отражает содержание ассоциированных блоков частиц в расплаве.

Указанные недостатки не снижают общего высокого мнения о работе и рецензируемую диссертацию Сухановой Е.А.

7. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842 (далее – Положение)

Диссертационную работу Сухановой Е.А. можно квалифицировать как научно-квалификационную работу, имеющую актуальное научное и технологическое значение (см. раздел 1 отзыва), в которой, на основании выполненных автором исследований, изложены новые научно обоснованные техниче-

ские и технологические решения, имеющие существенное значение для развития новых высокоэффективных методов выращивания кристаллов из расплавов.

Результаты исследований автора опубликованы в ведущих научных международных журналах, доложены на отечественных и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы соответствуют тексту диссертации. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения (см. раздел 2 отзыва).

Несмотря на ряд замечаний по представленной работе, рассматриваемую диссертацию в соответствии с п. 9 Положения можно квалифицировать как научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития отечественных технологий выращивания кристаллов.

Диссертационная работа Сухановой Е.А. «Низкочастотная вибрационная активация расплавов в процессе выращивания кристаллов химических соединений методами направленной кристаллизации» по формуле и области исследования соответствует специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

- В части формулы специальности: п. 1. разработана методика построения и верификации численной модели процесса тепломассопереноса в конденсированных фазах при выращивании кристаллов методами направленной кристаллизации расплавов, в том числе при их активации аксиальными низкочастотными вибрациями;
- В части формулы специальности: п.4. разработаны аппаратура и методика исследования структурных характеристик расплавов методом комбинационного рассеяния света вблизи температуры кристаллизации при активации расплава аксиальными низкочастотными вибрациями;
- В части формулы специальности: п.5. экспериментально установлены закономерности изменения структурных характеристик расплавов сложного

химического состава под воздействием температуры и конвективных вибрационных потоков вблизи температуры кристаллизации и показана их взаимосвязь со структурным совершенством кристаллов, выращиваемых методами направленной кристаллизации расплавов.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Сухановой Екатерины Андреевны на тему «Низкочастотная вибрационная активация расплавов в процессе выращивания кристаллов химических соединений методами направленной кристаллизации», по своему объему и содержанию в полной мере соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842, ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор – Суханова Екатерина Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 — технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук,
заместитель начальника лаборатории
подразделения 0304 отделения научно-
технического обеспечения развития ма-
териаловедения ОАО «Композит»

М.Е. Ворончихина
24.11.2014 г.

Подпись М.Е. Ворончихиной удостоверяю
Генеральный директор ОАО «Композит», д.т.н.



А.Г. Береснев

Ворончихина Мария Евгеньевна
141070, Россия Московская область
г. Королёв, Пионерская, 4
Телефон: +7(495)513-22-02