

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**

Диссертация Сухановой Е.А. посвящена актуальной проблеме оптимизации ростового процесса монокристаллов из расплава. Разработка методик воздействия на расплав для различных ростовых конфигураций и выращиваемых материалов является одним из важных направлений современных исследований, проводимых с целью улучшения характеристик получаемых кристаллов. Этой теме посвящено огромное количество работ, многие из которых с успехом реализованы в таких процессах, как выращивание полупроводниковых монокристаллов теллурида кадмия и ртути, нелинейно оптических монокристаллов боратов бария и лития. Первый основной результат таких воздействий - изменение гидродинамики расплава, однако при колебательных воздействиях возможно также изменение структуры расплава. Исследование первопричин структурного улучшения представляет важную задачу для понимания взаимосвязи между условиями роста и характеристиками выращенного кристалла. Проведенные автором исследования могут быть использованы для оптимального подбора параметров вибрационного воздействия на расплав, в том числе с учетом

вещества расплава, а так же для сравнения разнородных методов воздействия на расплав по степени их влияния на его структуру.

## **2. Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования**

Обоснованность результатов обеспечивается применением комплекса современных прецизионных методов анализа жидкой и твердой фазы, а именно - метод комбинационного рассеяния света, рентгеновская дифракция (РФА - анализ) и дифференциальная сканирующая калориметрия. Дополнительно твердая фаза была проанализирована с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, а примесный состав образцов был определен с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Достоверность полученных данных обеспечивается статистическим массивом полученных данных и их воспроизводимостью. Все измерения проводились с использованием оборудования ведущих зарубежных производителей. Кроме прочего, физический эксперимент сопровождался численным моделированием (с применением верифицированной численной модели) тепломассопереноса для жидкой фазы.

Данные и результаты диссертационной работы были представлены на ведущих научных международных конференциях в области роста кристаллов: European Conference on Crystal Growth ECCG4 (Glasgow, UK, 17-20 June 2012), 17<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (August 11-15, 2013, Warsaw, Poland), E-MRS Spring meeting (June 25-29, 2014, Lille, France). Кроме того, результаты, изложенные в диссертации, были опубликованы в следующих журналах: Journal of Crystal Growth и CrystEngComm.

## **3. Новизна научных положений, выводов и рекомендаций диссертации**

Новизна приводимых диссертантом данных заключается в обнаружении феномена изменения структурной характеристики расплава при введении в него аксиальных низкочастотных вибраций (АНВ); определение степени

изменения структурной характеристики в зависимости от времени и интенсивности АНВ, и температуры расплава для органических и неорганических расплавов; определение разницы температуры плавления и теплового эффекта плавления кристаллов, выращенных в условиях термоконвекции и потоков при АНВ. Полученные результаты позволяют составить условную схему энергетических уровней кристалла и расплава при термоконвекции и вибрационной конвекции, возникающей в тигле под действием АНВ.

#### **4. Практическое значение результатов работы**

Диссертантом была создана численная модель для расчета тепломассопереноса, как в жидкой, так и твердой фазах. С её помощью автором были получены режимы для вибрационного роста с применением АНВ, в которых форма фронта кристаллизации изменялась от выгнутого до плоского и далее до вогнутого.

Разработана и реализована экспериментальная установка для спектроскопии комбинационного рассеяния света в расплавах, в которой изотермичность объема расплава поддерживалась в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Конструкция установки позволяла вводить АНВ в расплав погружением в него инертного диска. Кроме того, автором была отработана методика съемки КРС-спектров расплавов химических соединений в широком диапазоне температур: до  $370^\circ\text{C}$ .

#### **5. Общая характеристика работы**

Диссертация Сухановой Е.А состоит из введения, четырех глав, заключения с выводами и списка литературы. Содержание работы изложено на 137 страницах, включая 61 рисунок, 15 таблиц, и 191 литературную ссылку.

Во введении автор дает характеристику актуальности работы, её научной новизне и практической значимости, достоверности и обоснованности приводимых результатов, изложены цели работы, описаны объекты и методы исследования. Приводится личный вклад автора, данные по апробации работы, а так же соответствие содержания работы паспорту специальности.

**В первой главе** приводится обзор литературы, состоящий из двух частей, и содержащий в себе существующий взгляд на строение и структуру расплава, а также подробное рассмотрение возможных способов воздействия на расплав в процессе роста монокристаллов методами направленной кристаллизации. Приведенные литературные данные о строении жидкой фазы позволяют увидеть её сродство с твердой фазой – кристаллом; приведен обзор методов анализа строения жидкости, в частности таких, как рентгеновская дифракция и спектроскопия комбинационного рассеяния света. Приведены данные о строении расплавов разных классов веществ: металлов, интерметаллидов, полупроводниковых соединений, и не металлов, в частности показана возможность применения спектрального анализа для выявления изменений структуры расплава в зависимости от химического состава и температуры. Во второй части литобзора приведены различные методы активации расплава, подробно рассмотрены типы воздействия на расплав и классы веществ, к которым они применяются. Особо стоит отметить описание реализации того или иного метода воздействия в реальном ростовом процессе, что помогает оценить его эффективность. Рассмотрены возможные недостатки и достоинства методов, что дает возможность их сопоставления. В результате проведенного литобзора автор показывает состоятельность используемого в работе метода АНВ и его место в ряду других методов активации расплава, также дается обоснование для проведения спектроскопических наблюдений за структурой расплава в процессе вибрационного воздействия.

**Во второй главе** приведены результаты и описаны условия численного моделирования процессов тепло-массопереноса в расплаве в конфигурации Чохральского с вводом в расплав вибрирующего тела – коаксиального цилиндрическим тиглем диска. Приведена используемая при моделировании математическая модель. Описана используемая геометрия, а также расчетная сетка, включая описание оптимизации сетки под решаемую задачу. Особенно стоит отметить проведенную предварительную верификацию численной модели по данным физического моделирования, включающую в себя сравнение как температур, так и скоростей потоков в тигле. Моделирование ростового процесса по Чохральскому материала нитрата натрия отражает реальный ростовым процесс, а подтверждение корректности проведенного

моделирования показано как совпадении фронтов кристаллизации, полученных по результатам проведенных физического и численного эксперимента. По приведенным во второй главе результатам можно сделать вывод о высоком уровне исследования процессов тепло и массопереноса в используемой ростовой конфигурации с введением АНВ, что предоставляет базу для дальнейшего, более детального исследования самого расплава.

**В третьей главе** подробно описана используемая в исследовании экспериментальная установка, уникальная по своей конструкции. Стоит особо отметить реализацию герметичности ячейки с расплавом при высокой температуре, позволяющую производить съемку КРС- спектра расплава, в том числе при АНВ активации, с точностью контроля температуры 0,1 градус. Приведена методика измерения КРС-спектров расплава, позволяющая получить представление о сложности проведенной методической работы. Определено характеристическое соотношение между частотой и амплитудой вибраций, позволяющее оценить интенсивность АНВ - активации. Приведены изменения в спектре расплава органических и неорганических веществ в зависимости от времени и интенсивности вибрационного воздействия.

**В четвертой главе** приведены данные об исследовании твердых кристаллических образцов, полученных с применение методики АНВ – активации расплава. Рентгенофазовый анализ порошков монокристаллических образцов выполнен для широкого температурного интервала: от комнатной температуры до 650 К, - включая температуру плавления исследуемого материала. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии монокристаллических образцов установлены теплоты фазового перехода кристалл – расплав. Приведенные результаты, коррелируя и дополняя друг друга, явно показывают различие в термодинамических характеристиках исследуемых образцов, позволяя глубже понять суть АНВ – активации расплава.

Таким образом, сопоставляя результаты численного моделирования тепло – массопереноса при использовании методики АНВ, исследования изменений в КРС- спектрах расплава при введении в него вибрационного воздействия, и термодинамических свойств кристаллических образцов можно сделать вывод

о характере изменений в расплаве, и о влиянии этих изменений на качество выращиваемых кристаллов.

#### **4. Основные замечание по работе**

Замечания к работе включают:

1. *Эффективность АНВ-воздействия на расплав нитрата натрия оценена для фиксированных частоты и величины интенсивности вибрационного воздействия, её оценка в более широком диапазоне вибрационных режимов была бы весьма интересной.*

2. *Данные численного моделирования конвективных потоков в ячейки при исследовании КРС – спектров органических веществ дополнили бы картину сопричастности численного эксперимента физическому.*

3. *Отсутствуют данные о структурных характеристиках выращенных кристаллов.*

4. *Требует дополнительных пояснений энергетическая диаграмма (рис.4.3 диссертации и рис.12 автореферата). Величины энтальпии плавления следовало бы проверить на серии образцов.*

5. *Все полученные в диссертации величины характеризуются рассчитанными стандартными отклонениями. Однако не указаны величины доверительной вероятности, с которой произведены расчеты.*

Указанные замечания не изменяют общей положительной оценки работы.

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

Рассмотренная диссертационная работа обладает несомненной актуальностью, а представленные в ней результаты научной новизной и достоверностью (см. раздел 1 отзыва). Результаты работы были доложены на международных и отечественных конференциях, и опубликованы в ведущих

научных журналах по росту кристаллов. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения (см. раздел 2 отзыва). Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация и автореферат написаны хорошим литературным языком. Следует отметить прекрасное оформление диссертации и автореферата.

Представленную автором диссертационную работу 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 перспективных технологий выращивания кристаллов, связанные с решением актуальной задачи интенсификации и оптимизации ростового процесса при росте монокристаллов из расплава методами направленной кристаллизации.

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

Считаю, что диссертационная работа Сухановой Екатерины Андреевны на тему «Низкочастотная вибрационная активация расплавов в процессе выращивания кристаллов химических соединений методами направленной кристаллизации», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, по своему объёму и содержанию в полной мере соответствует всем требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842, ВАК РФ), а её автор – Суханова Екатерина Андреевна, несомненно, 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,  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией  
Технологии наноматериалов для  
фотоники Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Институт общей  
физики им. А.М. Прохорова  
Российской Академии Наук



П. П. Федоров  
28.11.2014

Федоров Павел Павлович  
119991 г. Москва, ул. Вавилова, д. 38  
ppf@lst.gpi.ru  
Официальный телефон +7-499-5038292

*Подпись П.П. Федорова*  
*Заверяю*  
*Зам. директора*  
*ИОФРАН*



*В.Т. Михалевич*