

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки

Института химии высокочистых веществ  
имени Г. Г. Девятых

Российской академии наук

Буланов А. Д.

2019 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук на диссертационную работу Ермоченкова Ивана Максимовича «Выращивание кристаллов диэлектриков из водных растворов при низкочастотном вибрационном воздействии на жидкую фазу», представленную 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 диссертационной работы

Диссертационная работа Ермоченкова Ивана Максимовича посвящена актуальной проблеме – исследованию аксиального низкочастотного вибрационного (АНВ) воздействия на процесс выращивания кристаллов из водных растворов сложного химического состава.

Кристаллические материалы являются неотъемлемой частью современных высокотехнологических приборов, и потребность в них неуклонно растет. Экстенсивное увеличение объемов производства монокристаллов связано со значительными финансовыми затратами, поэтому поиск и исследование способов интенсификации процессов выращивания кристаллов при повышении их структурного качества являются актуальными задачами, решение которых лежит как в научной, так и в практической плоскости.

В качестве объектов исследования диссидент выбрал два вещества, которые существенно различаются по своему химическому составу и по компонентному составу растворов, из которых их выращивают. В то время как молибдат лития ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) может быть выращен как из раствора, так и из стехиометрического расплава, шестиводный сульфат дикалия кобальта ( $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) выращивают

только из водных растворов. Характер температурной зависимости растворимости у этих материалов противоположный: растворимость  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с повышением температуры падает, а у  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  – растет.

При этом необходимо отметить, что эти материалы и изделия из них необходимы в значительных объемах (сотни килограммов), и требуется поиск методов интенсификации процесса выращивания. С этой точки зрения диссертационная работа также является актуальной, так как решает проблему повышения эффективности процесса выращивания из водного раствора для востребованных материалов.

## **2. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Диссидентом экспериментально определено, что АНВ воздействие на водный раствор молибдата лития приводит к увеличению растворимости  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в диапазоне температур 25–28 °C на 6±1 отн.%.

Доказано, что, как и в случае выращивания кристаллов нитрата натрия и теллурида кадмия из расплавов методами направленной кристаллизации, использование техники АНВ при выращивании кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  из водных растворов позволяет повысить их структурное качество (снизить плотность дислокаций, повысить оптическую прозрачность кристаллов, улучшить колебательные характеристики) при одновременном увеличении объемной скорости выращивания.

Впервые экспериментально установлено, что при выращивании кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  из водных растворов использование техники АНВ приводит к изменению форм огранения, а также к снижению концентрации структурных дефектов при увеличении объемной скорости выращивания. Автором предложена термодинамическая трактовка наблюдаемых изменений.

## **3. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов**

Показана положительная динамика использования АНВ при скоростном выращивании кристаллов, что позволяет рассматривать технику АНВ как перспективную для выращивания крупногабаритных кристаллов из водных растворов.

Разработана методика повышения примесной чистоты исходных препаратов, которая позволила повысить содержание основного компонента  $\text{K}_2\text{SO}_4$  до 99,99 мас.% при этом содержание ионов  $\text{Na}^+$ , негативно влияющих на процесс кристаллизации,

уменьшилось на 90% и составило  $\sim 2 \times 10^{-4}$  мас.%.

Разработана конструкция и изготовлена установка для физического моделирования процессов массопереноса и выращивания кристаллов  $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$  и  $Li_2MoO_4$  из растворов при создании вынужденной конвекции различными способами: перемешивание роторной мешалкой; применения техники АНВ.

#### **4. Общая характеристика работы**

Диссертация Ермоченкова Ивана Максимовича состоит из введения, 6 глав и итогов работы. Содержание работы изложено на 113 страницах, включая 87 рисунков, 14 таблицу и библиографию, содержащую 67 наименований.

Во Введении автором определяется цель диссертационной работы, список задач, которые необходимо решить для достижения поставленной цели. Формулируется научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. Обоснована надежность и достоверность результатов. Приведено соответствие содержания диссертации паспорту специальности.

Первая глава является литературным обзором, в котором рассмотрены фундаментальные и прикладные проблемы, возникающие при выращивании кристаллов из водных растворов. Приведены основные способы организации вынужденного тепломассопереноса для классических и скоростных методов выращивания кристаллов из растворов. Выполнен обзор теоретических и практических аспектов применения вибрационного воздействия в технологии выращивания кристаллов. Описаны физико-химические свойства  $Li_2MoO_4$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ .

Во Второй главе рассматриваются реагенты и материалы, использованные в диссертационной работе. Описаны условия синтеза необходимых веществ, а также основные методики, применяемые в работе, а именно: методики 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  $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$  и  $Li_2MoO_4$ ; методика определения собственных и примесных элементов в препаратах на основе  $K_2SO_4$ ,  $CoSO_4$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$  с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП); методики исследования спектров пропускания и комбинационного рассеяния света; методика сканирующей электронной микроскопии; методики повышения примесной чистоты методами перекристаллизации, а также, при испарении растворителя и медленном охлаждении.

Третья глава посвящена физическому моделированию процессов

массопереноса при АНВ воздействии на жидкую фазу при использовании осциллирующих тел различной формы: плоского цилиндрического диска, плоского диска с П-образной образующей, и комбинированного тела. Определены оптимальные условия вибрационного воздействия (амплитуда и частота), которые при вязкостях модельных растворов, близких к вязкостям реальных растворов, обеспечивают заданную конфигурацию и интенсивность вынужденных конвективных потоков.

В **Четвертой главе** приведены результаты исследования растворимости  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в воде при АНВ активации раствора в диапазоне температур 25-28,5°C. Результаты выращивания кристаллов  $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и исследование их свойств. Исследована поверхность кристаллов методом сканирующей электронной микроскопии, измерены спектры пропускания выращенных кристаллов в видимом и ИК - диапазонах. Структурное совершенство кристаллов оценивалось по плотности дислокаций, измеряемых методом «ямок травления», и КРС-спектроскопии. Выполнен анализ форм огранения кристаллов в зависимости от условий выращивания и измерена микротвердость.

**Пятая глава** посвящена обсуждению полученных в работе результатов.

## **5. Основные замечания и вопросы по работе**

1. В выполненной ранее диссертационной работе Е. А. Сухановой изменение структуры расплава  $\text{NaNO}_3$  было доказано по изменениям спектров КРС при АНВ активации расплава. В данной работе исследование структуры жидкой фазы не проводилось. Почему?

2. Не проведено измерение химической чистоты для целого ряда газообразующих элементов, таких как F, Cl, N, O, S, C.

3. Управление массопереносом в экспериментах по физическому моделированию осуществлялось путем варьирования частоты вибрационного воздействия, при этом влияние амплитуды на процесс массопереноса не было исследовано.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку проведенного исследования.

## **6. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.13 г. № 842 (далее – Положение), с учетом соответствия формуле специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов**

## **электронной техники**

Диссертация Ермоченкова Ивана Максимовича «Выращивание кристаллов диэлектриков из водных растворов при низкочастотном вибрационном воздействии на жидкую фазу» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу на актуальную тему. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и в соответствии с п. 9 раздела II Положения в ней изложены **новые научно-обоснованные технологические решения**, имеющие существенное значение для развития научноемких технологических направлений в стране, а именно научно-обоснован метод интенсификации процессов выращивания кристаллов из водных растворов с применением техники аксиального низкочастотного вибрационного воздействия.

Рекомендовать практическое применение результатов работы Ермоченкова И.М. в следующих организациях Российской Федерации:

1. Постановка технологии выращивания монокристаллов в промышленных масштабах на базе ЗАО Научно-технический центр “Реагент”.
2. Создание высокоэффективного производства монокристаллов на базе ФНИЦ «Фотоника и кристаллография».

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты и положения, ее структура и содержание соответствует заявленным целям исследования. Достоверность полученных результатов и положений подтверждена большим объемом проведенных исследований с использованием взаимодополняющих современных методов, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и международных конференциях, а также опубликованы в отечественных рецензируемых научных изданиях (Стекло и керамика, переводная версия Glass and Ceramics – 1 статья) и в высокорейтинговом зарубежном журнале (Journal of Crystal Growth – 3 статьи). Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Таким образом, можно заключить, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертационная работа «Выращивание кристаллов диэлектриков из водных растворов при низкочастотном вибрационном воздействии на жидкую фазу» полностью отвечает требованиям раздела II Положения, а по формуле и области

исследования соответствует специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

В соответствии с формулой специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, охватывающей проблемы создания новых и совершенствования существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред, в докторской работе:

- разработаны аппаратура и методика выращивания кристаллов из водных растворов с применением техники аксиальных низкочастотных вибраций (область исследования п.1. Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники);
- экспериментально исследованы характеристики массопереноса при различных амплитудно-частотных характеристиках вибрационного воздействия и геометрии осциллирующего тела (область исследования п.4. Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических моделей новых материалов и приборов по п.1, технологических процессов их изготовления, а также моделей проектирования соответствующего технологического оборудования);
- экспериментально установлены закономерности изменения оптических и структурно-чувствительных характеристик кристаллов, выращенных в условиях естественной и вынужденной конвекции (область исследования п.5. Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники).

В связи с изложенным, считаем, что докторская работа на тему «Выращивание кристаллов диэлектриков из водных растворов при низкочастотном вибрационном воздействии на жидкую fazу», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением

Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Ермоченков Иван Максимович**, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Диссертация и автореферат Ермоченков И.М. «Выращивание кристаллов диэлектриков из водных растворов при низкочастотном воздействии на жидкую фазу» обсуждены, а отзыв заслушан и утвержден на семинаре по проблеме “Химия высокочистых веществ” ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых Российской академии наук» (протокол № 14 от 21 июня 2019).

**Зав. лабораторией Теории высокочистого состояния и разделения веществ  
Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых, д.т.н.**

 Юрий Павлович Кириллов

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых Российской академии наук

Адрес: 603950, Н.Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49  
Тел.: (831) 462-77-50, (831) 462-76-22  
Адрес в сети Интернет: <https://www.ihvv.org/>  
E-mail: [bulanov@ihps.nnov.ru](mailto:bulanov@ihps.nnov.ru)