

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
Акционерного общества

«Научно-исследовательский институт  
материаловедения имени А.Ю. Малинина»

Сомов А.В.

2019 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Акционерного общества «Научно-исследовательский институт материаловедения имени А. Ю. Малинина» на диссертационную работу Сухарева Виктора Александровича «Получение и свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ », 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 Сухарева Виктора Александровича посвящена актуальной проблеме – поиску новых сцинтилляционных и лазерных кристаллов, в частности исследованию ранее не изученного кристалла  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ .

В мире остро стоит проблема поиска новых кристаллических материалов, поскольку мощности современных лазеров растут, а кристаллические среды становятся не стойки к столь мощным воздействиям. Также и в области поиска новых сцинтилляционных материалов, борьба идет за световыход, стойкость к облучению высокоэнергетическими частицами, а также за время затухания люминесценции.

Очевидным преимуществом молибдатных кристаллов является их низкая температура плавления, невысокая вязкость расплавов и ярко выраженная анизотропия свойств. Использование молибдатов в качестве сцинтилляционных, а также акустооптических кристаллов весьма перспективно как с экономической точки зрения, так и с практической в виду их уникальных свойств.

Актуальность исследований по выращиванию и исследованию оптических, акустических, акустооптических и спектрально-люминесцентных свойств кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ , составляющих основную часть диссертационной работы, не вызывает сомнений и подтверждается тем, что основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых международных журналах.

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

Получена фундаментальная информация о фазовых равновесиях в системе  $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$  в области кристаллизации  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ .

Определена область кристаллизации фазы  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ . Определены условия и выращены структурно-совершенные монокристаллы  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  из конгруэнтного расплава методом Чохральского.

Изучены люминесцентные свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  при криогенных температурах. Определены максимумы люминесценции на различных длинах волн возбуждения. Определено время затухания люминесценции при криогенных температурах. Определен интегральный световой выход внутризонной люминесценции  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ .

Изучены акустические и акустооптические характеристики кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ : коэффициент акустооптической добротности  $M_2$ ; скорости распространения звука в кристалле в продольной и поперечной волне; коэффициенты затухания ультразвука.

Обнаружена и измерена величина естественной оптической активности в кристаллах  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ . Определена величина порога лазерного разрушения кристалла  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ . Определены константы диэлектрической проницаемости кристалла  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ . Исследование акустооптических и люминесцентных свойств показало уникальность и перспективность выращенного кристалла. Крайне высокий порог лазерного разрушения  $80 \text{ Дж/см}^2$ , а также низкая скорость звука и низкое затухание звука позволяют предполагать, что кристалл  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  крайне перспективен в области акустики и акустооптики.

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

В результате выполнения работы автором разработан и изготовлен стенд для измерения вязкости высокотемпературных расплавов с точностью измерения 0,5%, и диапазоном измеряемых вязкостей 0,1-1200 сПз. Получены справочные данные о плотности и вязкости расплавов в системе  $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$  в области концентраций  $\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$  50-90 мол.% в температурном диапазоне от  $570^\circ\text{C}$  до  $650^\circ\text{C}$ .

Автором разработана методика синтеза однофазного препарата  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ . Определено, что однофазный препарат синтезируется лишь при температурах близких к плавлению, не менее  $550^\circ\text{C}$ . Впервые была разработана методика выращивания монокристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  высокого оптического качества массой более 230 грамм из расплава с контролируемым отклонением от стехиометрии.

Получены справочные данные об оптических, акустических, акустооптических и люминесцентных свойствах кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ , включая: величину естественной оптической активности, диэлектрическую проницаемость для главных кристаллографических осей кристалла  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ , скорости распространения звука для главных кристаллографических осей кристалла на продольной и сдвиговой волне, коэффициенты акустооптической добротности кристалла  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  на продольной волне, величину порога лазерного разрушения кристалла  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ , люминесцентные и сцинтилляционные свойства кристалла  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  при криогенных температурах.

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

Диссертация Сухарева Виктора Александровича состоит из введения, 6 оригинальных глав и итогов работы. Содержание работы изложено на 169 страницах, включая 113 рисунков, 31 таблицу и библиографию, содержащую 118 наименований, а также 3 приложения

Во введении автором ставится цель диссертационной работы. Для достижения поставленной цели, автор приводит список задач, которые необходимо решить для достижения поставленной цели. Приведена 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 подробно рассмотрены проблемы фазообразования в четверной системе Li-Na-Mo-O. Особое внимание автор уделил бинарным и квазибинарным системам. Отмечено, что до настоящего времени, ни в одном из приведенных литературных источников не были исследованы равновесия в системе тримолибдата натрия-тримолибдат лития. Автором рассмотрены теоретические аспекты выращивания кристаллов методом Чохральского, приведены технологические этапы и рассмотрены основные проблемы данного метода. Автор приводит известные свойства кристалла молибдата лития-натрия, отмечены его уникальные нелинейно-оптические свойства, включая высочайшую анизотропию показателя преломления. Автором отмечено, что кристаллы изучены крайне слабо и требуют к себе особого внимания исследователей. Отдельные разделом в первой главе рассматриваются люминесцентные и сцинтилляционные и акустооптические кристаллы молибдатов, а также кристаллы BGO. Отмечено, что до настоящего момента не создано ни одного эффективного акустооптического кристалла, с возможностью выдерживать мощное лазерное излучение (более  $15 \text{ Дж/см}^2$ ).

Во второй главе рассматриваются реактивы и материалы которые

использовались в диссертационной работе. Приводится характеристика и особенности методов и методик, используемых в работе. Детально описана методика измерения плотности и вязкости расплава. Автором разработана конструкция высокотемпературного вискозиметра, которая позволила провести измерения вязкости расплавов  $\text{LiNa}_2\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  интерферометрия оптических материалов, в частности исследования методом динамической голографии, измерение оптического поглощения методом фототермической интерферометрии, методика исследования оптического совершенства кристаллов на интерферометре Маха-Цандера. Приведена методика измерения порога лазерного разрушения, методы анализа примесного состава, спектральные методы исследования образцов, методы исследования акустооптических свойств кристаллов, методы рентгеновской дифракции, включая анализ топографии на синхротронном источнике излучения. Описана методика измерения люминесцентных характеристик кристаллов при криогенных температурах. Детально описаны конструкция теплового узла и исполнительных компонентов ростовой установки.

Третья глава посвящена проблемам фазообразования в четверной системе Li-Na-Mo-O. В первом разделе подробно описана методика синтеза однофазного препарата молибдата лития-натрия. Определено, что в ходе твердофазного синтеза, образование однофазного препарата возможно лишь при длительной термической обработке, и периодическом измельчении препарата. Второй раздел посвящен исследованию фазовых равновесий в системе  $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ , в ходе экспериментов построено политермическое сечение в вышеуказанной системе и определена форма линии ликвидуса. Автором отмечено, что выращивание кристаллов молибдата лития-натрия возможно и при отклонении от стехиометрического состава, что успешно продемонстрировано в главе 5.

В четвертой главе приведены результаты численного моделирования тепломассопереноса в тепловом узле и расплаве  $\text{LiNa}_2\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ . Показано, что основное тепловое пятно находится ниже зеркала расплава, конвективные потоки в расплаве имеют форму «бабочки», а при изменении геометрии тигля, значительно снижается влияние конвективных потоков воздуха над расплавом. В результате численного моделирования оптимизирована конструкция тигля, обеспечивающая минимальную конвекцию воздушных потоков над зеркалом расплава.

Пятая глава посвящена выращиванию кристаллов молибдата лития-натрия и изучению его структурных, оптических, люминесцентных, акустических и акустооптических свойств. В первом разделе рассматривается выбор температурного режима на зонах и получение затравочных кристаллов, а также выращивание кристаллов. Исследование условий роста показало, что снижение интенсивности

конвекционных потоков над расплавом, значительно влияет на форму фронта кристаллизации и позволяет выращивать большие бездефектные кристаллы. Автором изучено влияние состава раствор-расплава на качество выращиваемых кристаллов. Оказалось, что выращивание из небольшого избытка тримолибдата лития, позволяет получать большие оптически совершенные кристаллы. Второй раздел посвящен исследованию качества выращенных кристаллов. Методами топографии и интерферометрии кристаллы были охарактеризованы. Показано высокое оптическое совершенство кристаллов и низкое оптическое поглощение на уровне  $4.5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . В третьем разделе определен порог лазерного разрушения, который оказался рекордным для молибдатных кристаллов  $80 \text{ Дж/см}^2$ . В четвертом разделе автор исследовал состав кристалла, выращенного из стехиометрического состава, показало сильное изменение соотношения лития к молибдену в последних 2/3 кристалла. В пятом разделе исследовали акустические свойства. Показано, что кристалл молибдата лития-натрия обладает уникальными акустическими характеристиками, а также весьма невысоким затуханием акустических волн. В шестом разделе рассматриваются люминесцентные и катодолюминесцентные свойства кристаллов молибдата лития-натрия. В седьмом разделе был снят спектр прозрачности кристалла от 357 нм до 3000 нм.

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

1. Автором разработана конструкция высокотемпературного вискозиметра и параллельно с этим произведены измерения на вискозиметре Lamy Rheology B-One Touch, который обладает большей точностью (стр.53). Судя по тексту работы (стр.53, таблица 15), именно результаты измерений с помощью коммерческого вискозиметра . были использованы в дальнейшем при проведении численного моделирования. В чем тогда был смысл в разработке конструкции собственного вискозиметра?

2. Автор в тексте диссертации и в «Итогах работы» говорит в внутризонной люминесценции, как об основном механизме люминесценции в кристаллах  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ . В то же время из текста диссертации следует, что речь идет о люминесценции «зона-зона», а не о переходах на уровнях внутри запрещенной зоны.

3. В тексте диссертации имеются досадные опечатки и неточности формулировок (например, стр. 26 написано «двупреломления» вместо «двулучепреломления»; стр.35 парателлури́т ( $\beta\text{-TeO}_2$ ) , хотя известно, что парателлури́т – это  $\alpha\text{-TeO}_2$ ).

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 Сухарева Виктора Александровича «Получение и свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ » представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и в соответствии с п. 9 раздела II Положения и в ней изложены новые научно-обоснованные технологические решения, имеющие существенное значение для развития страны, а именно научно-обоснованный метод получения нового перспективного сцинтилляционного и акустооптического кристалла  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ .

Рекомендовать практическое применение результатов работы Сухарева В.А. в следующих организациях Российской Федерации:

1. Постановка технологии выращивания монокристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  в промышленных масштабах на базе ОАО «Фомос-Материалс».
2. Создание высокоэффективных акустооптических дефлекторов и модуляторов для лазеров средней мощностью более 100 Вт на базе ООО «Марафон»
3. Создание высокоэффективных двупреломляющих призм для мощных лазерных систем на базе ООО «Кристаллы Сибири».
4. Создание сцинтилляционного элемента с высоким временем затухания люминесценции на базе ФГБУН Института общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук.
5. Создание промышленной модели точного, высокотемпературного вискозиметра на базе АО "Научные приборы".

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 (Неорганические материалы) и в

высокорейтинговых зарубежных журналах (Journal of Crystal Growth). Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Таким образом, стоит заключить, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертационная работа «Получение и свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ » 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 диссертационной работе:

- Исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  (область исследований 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»).
- Разработана методика и выращены кристаллы  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  (область исследований п. 5 «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники»).
- Проведены исследования оптических, структурных, люминесцентных, акустооптических характеристик кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  в зависимости от условий получения (область исследований п. 5 «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники»).

В связи с изложенным, считаем, что диссертационная работа на тему «Получение и свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ », 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 **Сухарев Виктор Александрович**, 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 Сухарева В.А. «Получение и свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ » обсуждены, а отзыв заслушан и утвержден на научно-техническом семинаре АО «Научно-исследовательский институт им. А.Ю. Малинина» (протокол № 7/19 от 18.06.2019).

Председатель НТС,  
Генеральный директор

Сомов А.В.

Ученый секретарь НТС,  
доктор технических наук,  
лауреат Государственной премии

Калашник О.Н.

Почтовый адрес: 124460, Москва, Зеленоград, Георгиевский просп., дом 5, стр.2  
Тел. (8) 499-731-14-76  
e-mail: info@niimv.ru