

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 *Сухарева Виктора Александровича*
«Получение и свойства кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ », 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 диссертационной работы

Диссертационная работа Сухарева В.А. посвящена разработке оптических и люминесцентных материалов для создания оптоакустических устройств с новыми требуемыми свойствами для перспективного наукоемкого производства. Для достижения высоких оптических характеристик материалов необходимо, кроме поиска определенных составов, разработать оптимальные условия выращивания кристаллов заданного состава, которые обеспечат их высоким совершенством структуры и воспроизводимостью параметров. Известные материалы на основе парателлурита и кварца для производства акустооптических модуляторов достигли своих максимальных параметров, что требует поиска материалов с более высокими свойствами. Одним из кандидатов таких перспективных материалов могут быть молибдаты многокомпонентного состава. Исследования оптических свойств молибдатов выполненные ранее продемонстрировали их высокие оптические параметры. Поэтому данные материалы представляют значительный научный и практический интерес для создания акустооптических приборов. В той связи диссертационная работа Сухарева Виктора Александровича по исследованию свойств и разработке условий получения кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ с высокими оптическими свойствами является **актуальной** для науки и производства.

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

В диссертационной работе **научной новизной** обладают следующие результаты:

- 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 $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$;
- люминесцентные свойства кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ в диапазоне температур 4.2–300 К, включая кинетические характеристики затухания люминесценции; интегральный световыход внутризонной люминесценции;
- 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;
- измеренные величины естественной оптической активности в кристаллах $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$; величины порога лазерного разрушения 80 Дж/см^2 кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$; величины константы диэлектрической проницаемости кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$.

3. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов

Сухаревым В.А. получены результаты, которые являются **значимыми для науки и производства**:

- определена область кристаллизации фазы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$; разработаны условия и выращены структурно-совершенные монокристаллы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ из конгруэнтного расплава методом Чохральского;
- разработан и изготовлен стенд для измерения вязкости высокотемпературных расплавов с точностью измерения 0,5%, и диапазоном измеряемых вязкостей 0,1-1200 сПз.
- получены данные справочного характера 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°C до 650°C ;
- разработана методика синтеза материала состава $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$;
- 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.

Надежность и достоверность результатов, полученных в работе результатов, основана на воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью современных инструментальных методов исследования: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ИК, видимой, УФ спектрофотометрии, методов динамической голографии, методов дифрактометрии, методов высокотемпературной дифрактометрии, методов термического анализа (ТГА, ДТА, СТА), методов измерения люминесцентных характеристик кристаллов при криогенных температурах, метода Диксона для измерения коэффициента акустооптической добротности, интерферометрии РСИ, Маха-Цандера, оптической микроскопии.

4. Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, состоящей из 4 глав, обсуждения результатов, итогов работы, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации 169 стр., включая 113 рисунков, 32 таблицу и 118 наименований библиографических источников.

Во введении автор обосновывает актуальность темы исследования, излагает цели диссертационной работы и ставит задачи для ее решения, обосновывает научную новизну полученных результатов и практическую значимость работы.

В первой главе приведены результаты обзора литературы, в котором описаны фазовые равновесия в четверной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$, в том числе фазообразование в бинарных системах $\text{Li}-\text{O}$, $\text{Na}-\text{O}$, $\text{Mo}-\text{O}$ и квазибинарных $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{MoO}_4$. Анализ литературных данных указал на необходимость уточнения равновесия в области четверного соединения $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$. Отмечено, что оптическое и структурное совершенство выращенных ранее кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ объемом до 2 см^3 требует существенного улучшения для их практического использования. Рассмотрены особенности выращивания данных кристаллов методом Чохральского. Отмечены особенности выращивания сцинтилляционных кристаллов молибдатов и кристаллов методом Чохральского с низким градиентом температуры. Значительное внимание в литературном обзоре уделено люминесцентным и акустическим свойствам

кристаллов кварца и парателлурита.

Вторая глава посвящена описанию методов исследования кристаллов. Автором подробно описаны методики исследования кристаллов методами топографии на синхротронном источнике излучения. Детально описаны методы интерферометрии кристаллов, исследования структурных дефектов, определения величины оптического поглощения методом РСІ и величины порога лазерного разрушения. Также автором описаны методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для исследования примесного состава кристаллов. В качестве методик исследования люминесцентных и акустических свойств кристаллов, автор выбрал методику Шеффере-Бергмана для определения коэффициента акустооптической добротности кристалла. Подробно описана разработанная автором установка для определения вязкости высокотемпературных расплавов и приведены измеренные значения вязкости для расплавов с различной температурой и составом. Описаны конструктивные особенности установки для выращивания кристаллов.

В третьей главе приводятся результаты разработки и изучения условий синтеза поликристаллического $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, который необходим для выращивания монокристаллов. Автором экспериментально были исследованы условия, определяющие температуру и время сплавления перетертого порошка смеси стехиометрического состава с использованием рентгено-фазового анализа. Полученные оптимальные условия твердофазного синтеза соответствовали температуре 550 °С и длительности сплавления около 152 ч.

В четвертой главе приведены исследования численного моделирования условий тепломассопереноса в расплаве и ростовой печи. Численным моделированием с помощью программы ANSYS 14.5 Fluent были определены условия формирования конвективных потоков в жидкой фазе для оптимальных условия выращивания кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$. Результаты моделирования показали наличие конвективных потоков с различным направлением их движения в верхнем и нижнем объемах расплава, которые обеспечили невысокий градиент температуры у поверхности расплава под границей раздела фаз вытягиваемого кристалла. Оптимизированная автором форма тигля с загнутыми краями у его поверхности способствовала снижению интенсивности воздушных потоков над растущим кристаллом и соответственно охлаждению поверхности расплава.

В пятой главе представлены результаты исследования тепловых условий процесса роста. Конструирование оригинального теплового узла с применением верхней крышки позволило создать оптимальные условия в

расплаве с уменьшенным охлаждением поверхности расплава и невысоким осевым градиентом температуры. Разработанные автором тепловые условия, обеспечивающие конвективное перемешивание расплава, скорости вытягивания, частоты вращения и ориентации затравочного монокристалла позволили поддерживать плоский фронт кристаллизации в процессе вытягивания кристаллов.

Выращенные в оптимальных условиях монокристаллы обладали объемным оптическим совершенством на уровне $\Delta n \sim 10^{-5}$ и низким оптическим поглощением около 400 ppm. Порог лазерного разрушения кристаллов составил около 80 Дж/см². Исследования люминесцентных и акустооптических свойств полученных кристаллов продемонстрировали скорости распространения звука, коэффициенты затухания и акустооптической добротности, обеспечивающие их практическое применение.

5. Основные замечания и вопросы по работе

В качестве замечаний необходимо отметить некоторую неточность формулировок.

1. В главе 5 с. 105 фраза «...мы видели измеряли проводимость расплава». В разделе 5.1.2 с. 111 и с. 112 две таблицы не имеют номера и названия.
2. При измерении градиента температуры в расплаве не отмечено, что измеряли только осевой градиент температуры. Понятие низкого градиента температуры некорректно, так как для роста монокристаллов различных материалов осевые и радиальные градиенты температуры отличаются существенно из-за различия их физических свойств. Более правильная формулировка соответствует оптимальным градиентам температуры, соответствующим росту кристаллов с плоским фронтом кристаллизации.
3. При исследовании состава кристалла методом ВИМС, автор приводит соотношение только молибдена и лития без измерения соотношения других элементов. Не отмечено как влияют на совершенство кристаллов соотношения других компонентов. В работе не в полной мере обоснована применяемая методика исследования нестехиометрии кристаллов.
4. На рис. 84 приведена проекционная топограмма кристалла, которая содержит заметное количество дефектов, и отсутствуют сравнения с дефектностью кристаллов, полученных другими исследователями.

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

Указанные замечания не снижают общей значимости диссертационной работы Сухарева Виктора Александровича «Получение и свойства кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ », представляющую собой завершённую 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 страны, а именно научно-обоснованный метод получения новых перспективных кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ для акустооптики, акустоэлектроники и приборов на базе сцинтилляционных материалов.

Результаты работы Сухарева В. А. рекомендуется использовать в следующих организациях Российской Федерации:

1. Разработать технологию выращивания кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ на базе ОАО «Фомос-Материалс».
2. Создать высокоэффективную двупреломляющую призму для мощных лазерных систем на базе ООО «Сибирский монокристалл - ЭКСМА».
3. Разработать промышленную модель 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. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Следует 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, 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:

– в соответствии с областью 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» автором исследованы фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$;

– в соответствии с областью исследований п. 5 «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники» диссертантом разработана методика и выращены кристаллы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ оптического качества;

– в соответствии с областью исследований п. 5 «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники» автором проведены исследования структурных, оптических, люминесцентных, акустооптических характеристик выращенных в работе кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$.

Считаю, что по актуальности, научной новизне и личному вкладу автора 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 пунктов 9-14 «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**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Ведущий научный сотрудник
Лаборатории Космического
материаловедения ИК РАН –
филиал Федерального государственного
учреждения «Федеральный
научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук,
д. т. н., проф.

Кожма

Кожемякин Г.Н.

22.07.19

Подпись Кожемякина Геннадия Николаевича
удостоверяю

А. С. Голубева
Заместитель директора
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

