

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.045.01 НА БАЗЕ  
ФГБУН ИНСТИТУТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРО РАН  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 30 ноября 2022 г., № 16

о присуждении **Худорожковой Анастасии Олеговне**  
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Получение кремния электролизом расплавов KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>» по специальности 2.6.9. «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» принята к защите 29 сентября 2022 г., протокол № 14, диссертационным советом Д 24.1.045.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Худорожкова Анастасия Олеговна, 04 июня 1993 года рождения, в 2017 году окончила магистратуру в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», в 2021 г. – аспирантуру в ИВТЭ УрО РАН; работает научным сотрудником лаборатории электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук *Зайков Юрий Павлович*, научный руководитель ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

*Шубин Алексей Борисович*, доктор химических наук, заведующий лабораторией физической химии металлургических расплавов ФГБУН Института металлургии УрО РАН.;

*Кушхов Хасби Билялович*, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»;

*дали положительные отзывы на диссертацию.*

**Ведущая организация** ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, в своём положительном отзыве, подписанном Сабирзяновым Наилем Аделевичем, доктором технических наук, заведующим лабораторией химии гетерогенных процессов, указала, что диссертантом решены важные для развития технологии электрохимических процессов задачи: разработаны научные основы электроосаждения сплошных кремниевых пленок из галогенидных расплавов.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, все по теме диссертации. Среди них **8 статей** в рецензируемых научных изданиях (доля авторского права в каждой не менее 40 %) и 8 публикаций в материалах конференций.

Наиболее значимые научные работы:

1) **Khudorozhkova, A. O.** Liquidus Temperatures of KF–KCl–KI Melts / **A. O. Khudorozhkova**, A. V. Isakov, A. A. Red'kin, Y. P. Zaikov. // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – № 8. – P. 830–834. DOI:10.1134/s0036029519080081

2) Laptev, M.V. Electrodeposition of thin silicon films from the KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt / M. V. Laptev, A.V. Isakov, O. V. Grishenkova, A. S. Vorob'ev, **A. O. Khudorozhkova**, L. A. Akashev, Yu. P. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society. – 2020. – 167 042506. – DOI 10.1149/1945–7111/ab7aec

3) **Khudorozhkova, A.** Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of KF-KCl-KI system containing K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> / **A Khudorozhkova**, A Isakov, A Apisarov, A Redkin, Y Zaikov // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2020. – № 65 (5). P. 2505–2511. DOI: 10.1021/acs.jced.9b01161

4) Isakov, A. V. Rheological and thermal properties of the KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> electrolyte for electrolytic production of silicon. / A. V. Isakov, **A. O. Khudorozhkova**, A. A. Red'kin, Y. P. Zaikov. // Journal of Rheology. – 2021. – № 65, issue 2. P. 171–177 DOI: 10.1122/8.0000083

**На автореферат прислали положительные отзывы:**

1. Кандидат технических наук **Цурика А.А.**, старший мастер опытного цеха №3 ОАО «Соликамский магниевый завод», руководитель группы перспективных направлений, г. Соликамск. Заданы вопросы:

- На рис.11 не обозначены катод и анод. В какой атмосфере вели электролиз?
- Предполагается ли снимать полученные пленки со стеклоуглеродной подложки?
- За какое время электролиза можно получить слой чистого кремния (без кислорода)?

2. Доктор химических наук **Гаркушин И.К.**, профессор кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета и кандидат химических наук **Сухаренко М.А.**, доцент той же кафедры:

- В названии работы надо было дописать после «...расплавов» слово «системы...»;
- На рис. 1, 2 диаграммы плавкости солевых смесей названы неверно.

3. Кандидат технических наук **Филяк М.М.**, доцент кафедры промышленной электроники и информационно-измерительной техники Оренбургского государственного университета:

- Какова причина применения стеклоуглеродной подложки?
- Проводили ли осаждение на других подложках? Каковы результаты?

4. Доктор химических наук **Суздальцев А.В.**, заведующий научной лабораторией электрохимических устройств и материалов Уральского федерального университета, и **Парасотченко Ю.А.**, младший научный сотрудник той же лаборатории, г. Екатеринбург:

- Почему электролиз проводили при содержании  $K_2SiF_6$  в расплаве до 1.5 мол.%, если «максимальная концентрация» этой соли равна 1 мол.%?
- Почему для электролиза не использовали эвтектики, содержащие 44-55 мол.% KI?
- Определяли ли содержание фтора и иода в кремниевых пленках?
- Потенциал рабочего электрода при электролизе следовало указывать со знаком «←».

5. Кандидат технических наук **Суханов Л.П.**, заместитель генерального директора АО «Прорыв», руководитель Центра ответственности: «Разработка перспективных технологий переработки ОЯТ РБН», г. Москва:

- В п.7 «Заключения» корректнее был бы термин «параметры» а не «условия».
- В итоге работы хотелось бы увидеть принципиальную технологическую схему.

6. Доктор технических наук **Бродова И.Г.**, профессор, главный научный сотрудник лаборатории цветных сплавов Института физики металлов имени М.Н. Михеева, г. Екатеринбург:

- Не приведены результаты рентгеноструктурного анализа пленок.

7. Кандидат химических наук **Дмитриенко В.П.**, главный специалист Научно-производственной лаборатории «Импульсно-пучковых, электроразрядных и плазменных технологий» Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета:

- Есть отклонения в оформлении автореферата.

- Следовало бы лучше отразить практическую значимость полученных результатов.

- Не приведены электрохимические процессы, протекающие на катоде и на аноде.

8. Доктор технических наук **Рухов А.В.**, заведующий кафедрой «Химия и химические технологии» Тамбовского государственного технического университета:

- Определялась ли погрешность экспериментов?

- Оценивался ли температурный коэффициент сопротивления расплавов?

- Рисунок 17 дублирует рисунок 16 и не позволяет оценить высоту объектов.

#### **Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.**

Оппоненты являются признанными специалистами в области высокотемпературной электрохимии, синтеза функциональных и конструкционных материалов в расплавленных средах (Х.Б. Кушхов), физической химии и термодинамики солевых и металлических расплавов, процессов синтеза и изучения микроструктуры алюминиевых сплавов (А.Б. Шубин). Ведущая организация Институт химии твердого тела УрО РАН известна научному сообществу своими исследованиями физико-химических свойств оксидных соединений и разработкой методов комплексной переработки техногенного и минерального сырья.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований**

*разработан* способ получения сплошных кремниевых пленок электролизом кремнийсодержащих галогенидных расплавов при температуре на 100 - 500°C ниже, чем в случае традиционного осаждения из паровой фазы;

*предложено* объяснение влияния состава рабочего электролита на качество получаемых осадков: найденное соотношение его компонентов (в мол.%  $\approx$  75 KI, 16.7 KF, 8.3 KCl) обеспечивает формирование сплошных и гладких пленок кремния за счет оптимального сочетания физико-химических свойств расплава (температуры ликвидуса, электропроводности, поверхностного натяжения);

*доказана* экспериментально перспективность получения кремниевых пленок электролизом расплава KF – KCl – KI – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, изменение параметров которого позволяет варьировать толщину и шероховатость осадка.

### **Теоретическая значимость исследования:**

*доказано*, что введение в состав кремнийсодержащего фторидно-хлоридного электролита (66.7 мол.% KF – 33.3 KCl) значительного количества иодида калия (до 75 мол.%) уменьшает поверхностное натяжение и электропроводность расплава, что способствует равномерному распределению осаждаемого кремния по поверхности электрода;

*применительно к проблематике диссертации результативно использован* комплекс современных методов исследования: циклическая вольтамперометрия, потенциостатический и гальваностатический электролиз, спектроскопия электрохимического импеданса, гидростатическое взвешивание, термический анализ, метод отрыва платинового цилиндра от поверхности расплава, спектроскопия комбинационного рассеяния света, метод полуконтактного рассогласования, метод отображения сопротивления растекания, сканирующая электронная микроскопия;

*изложены* данные о температурах ликвидуса системы KF – KCl – KI – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; закономерностях изменения электропроводности, плотности, поверхностного натяжения при варьировании температуры и состава электролита;

*изучены* факторы, определяющие эффективность электрохимического получения сплошных кремниевых пленок: состав солевой композиции, время электролиза, потенциал электрода, катодная плотность тока.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что**

*разработаны* научные основы экономичной и ресурсосберегающей электролитической технологии получения кремниевых пленок: всесторонне изучены физико-химические свойства перспективной для этого процесса солевой среды - расплавов системы  $KF - KCl - KI - K_2SiF_6$ ;

*определены* составы электролита и режимы электролиза для осаждения сплошных кремниевых пленок толщиной 0.5 – 1.5 мкм на стеклоуглеродной подложке: расплавы (в мол.%) 16.7  $KF - 8.3 KCl - 75 KI$  с добавкой 0.23 – 1.5  $K_2SiF_6$ , температура 973 К, в потенциостатическом режиме  $E = 0.170 - 0.2$  В, в гальваностатическом режиме  $i = 0.07 - 0.1$  А/см<sup>2</sup>, время электролиза от 30 до 60 с.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены* на сертифицированном оборудовании (гальваностат-потенциостат AutoLab PGSTAT 302N с программным обеспечением Nova 2.2 (Metrohm, Нидерланды), сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV (Jeol, Япония), Mira 3 LMU, (Tescan, Чехия), цифровом металлографическом микроскопе Альтами MET 1M (ООО «Альтами», Россия), Appa 109 N (APPA Technology Corporation, Тайвань), термическом анализаторе STA 449F3 Jupiter (NETZSCH, Германия), ротационном вискозиметре FRS 1600 (Anton Paar, Австрия), весах Mettler AT20 (Mettler-Toledo GmbH, Швейцария), научно-техническом комплексе NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия), Рамановский микроскоп-спектрометр Renishaw U 1000 (Renishaw, Великобритания) с проведением необходимой калибровки и градуировки измерительных приборов с использованием аттестованных стандартных образцов, что обеспечило хорошую воспроизводимость и согласованность данных;

*идея базируется* на обобщении накопленного в лаборатории электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники ИВТЭ УрО РАН опыта исследований физико-химических свойств галогенидных расплавов;

*установлено* количественное совпадение результатов, полученных с помощью различных физико-химических методов анализа, и их соответствие

теоретическим принципам и фундаментальным представлениям в области высокотемпературной физической химии и электрохимии.

*Личный вклад соискателя* состоит в участии в постановке задач, разработке экспериментальных методик и создании установок для измерения удельной электропроводности, плотности, поверхностного натяжения, непосредственном проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов, подготовке научных публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»** работа направлена на создание «технологии электролиза», «электрохимические методы нанесения покрытий» кремния на стеклоуглеродную подложку из расплавленного электролита  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ .

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам, работающим в области электрохимического получения сплошных кремниевых осадков, в частности, в электронной промышленности, секторе солнечной энергетики, в фотовольтаике, на предприятиях радиотехнической отрасли (например, группой компаний «Хевел», РУСАЛ – «Кремний», ПАО «Химпром»), ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о недостаточном обосновании выбора рабочего электролита и необходимости продолжить изучение и оптимизацию состава и структуры получаемых пленок.

Соискатель Худорожкова А.О. ответила на заданные ей в ходе заседания вопросы и согласилась с высказанными замечаниями.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития технологии электрохимических процессов задача: разработаны научные основы электроосаждения сплошных кремниевых пленок из галогенидных расплавов, востребованных при создании литий-ионных аккумуляторов высокой емкости и солнечных батарей.

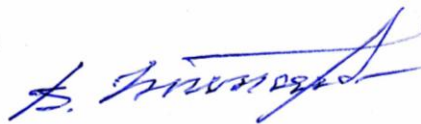
На заседании **30 ноября 2022 г.** диссертационный совет принял решение присудить Худорожковой А.О. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 18, «против» - 1, недействительных бюллетеней – 2.

Заместитель председателя совета

доктор химических наук

Петрович



Степанов Виктор

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук

02 декабря 2022 г.



Кулик Нина Павловна

*Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю*

*Заместитель директора ИВТЭ УрО РАН К.Х.И.*



А.Е. Дедюхин