

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХТТ УрО РАН,

доктор химических наук, профессор

 М.В. Кузнецов

» ноября 2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Худорожковой Анастасии Олеговны «Получение кремния электролизом расплавов $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность темы работы и ее связь с планами отраслей отечественного производства.

Согласно новой концепции государственной политики Российской Федерации, направленной на развитие отечественной микроэлектронной базы до 2030 года, кремний является базовым материалом при изготовлении компонентов микроэлектроники и интегральных микросхем, также широко применяются кремниевые фоточувствительные приборы и солнечные батареи. Кремний и новые функциональные наноматериалы на его основе предоставляют новые возможности повышения эффективности фотоэлектрических преобразователей, химических источников тока и устройств микроэлектроники. Синтез тонких пленок кремния является

перспективным для формирования гетероструктур, которые необходимы для формирования новых элементов полупроводниковой техники.

Диссертационная работа Худорожковой А.О. является актуальной, поскольку посвящена созданию физико-химических основ ресурсосберегающей технологии получения сплошных кремниевых пленок электролизом галогенидных расплавов. Эта технология, в отличие от используемого в настоящее время способа осаждения кремния из паровой фазы, позволяет контролировать толщину, структуру и состав покрытий.

В диссертационной работе Худорожковой А.О. детально изучены физико-химические свойства смешанных галогенидных расплавов, влияющие на формирование кремниевых пленок и на параметры их электрохимического синтеза.

Важность поставленных задач для развития науки.

Диссертация Худорожковой А.О. является комплексным исследованием, направленным на расширение фундаментальных представлений о физико-химических свойствах смешанных галогенидных расплавов и влиянии отдельных компонентов солевой композиции на электрохимические процессы формирования сплошных кремниевых пленок требуемой структуры. Результаты, полученные в процессе реализации исследований, имеют важное значение для развития и совершенствования технологии электрохимического получения кремния.

Новизна исследования и полученных результатов, а также выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации.

Впервые исследованы физико-химические свойства иодид-содержащих галогенидных композиций, показано, что именно комплекс свойств таких электролитов (плотность, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение) делает эти расплавы перспективными для получения сплошных кремниевых пленок. Автором впервые определены температуры первичной

кристаллизации расплавленных солевых систем KF-KCl-KI и найдены координаты эвтектических точек. Доказано, что в сравнении с хлоридно-фторидными системами, эти электролиты имеют более низкую температуру первичной кристаллизации, что позволяет снизить температуру процесса электрохимического синтеза, уменьшить агрессивное воздействие на конструкционные материалы. Установлено влияние добавок гексафторсиликата калия и диоксида кремния на температуры ликвидуса расплавов. Проанализировано влияние иодида калия на удельную электропроводность расплавленных смесей KF-KCl-KI. Впервые измерена плотность и установлены закономерности изменения поверхностного натяжения расплавов KF-KCl-KI в зависимости от температуры во всем концентрационном интервале KI, а также выявлено влияние добавок гексафторсиликата калия и диоксида кремния на эти свойства. Впервые выполнена электрохимическая диагностика кремнийсодержащих галогенидных расплавов, позволяющая оптимизировать процесс формирования тонких кремниевых пленок на стеклоуглеродной подложке.

Научная новизна диссертационной работы подтверждена публикациями в рецензируемых научных изданиях.

Значимость результатов и рекомендаций для науки и производства.

В представленной диссертационной работе выполнено физико-химическое и электрохимическое обоснование методов получения сплошных кремниевых пленок в смешанных галогенидных расплавах.

Исследователь использовал впечатляющее количество методов изучения физико-химических свойств смешанных галогенидных расплавов, что позволило обоснованно выбрать как оптимальное соотношение компонентов, так и режим электролиза для получения сплошных кремниевых пленок.

Наряду с научной новизной полученные результаты обладают также и практической ценностью, поскольку они будут востребованными при реализации технологии электрохимического получения сплошных кремниевых пленок. Технологическая часть работы содержит значительный объем важной и достоверной экспериментальной информации. Результаты исследований могут быть рекомендованы для использования в электронной промышленности, секторе солнечной энергетики (солнечные панели, кремниевые чипы, полупроводники), в фотовольтаике, на предприятиях радиотехнической отрасли (например, группой компаний «Хевел», РУСАЛ – «Кремний», ПАО «Химпром»)

Производственно ориентированными достижениями диссертационной работы являются рекомендованные оптимальные условия электроосаждения сплошных кремниевых пленок на стеклоуглеродной подложке. Диаграммы квазибинарных систем, температурные и концентрационные зависимости плотности, электропроводности и поверхностного натяжения исследованных расплавов могут быть использованы в качестве справочных данных при проведении расчетов и выборе условий производства кремния электроосаждением из галогенидных расплавов, содержащих гексафторсиликат калия.

Структура и внутреннее единство работы.

Диссертационная работа состоит из трех глав, в которых представлены результаты последовательных и взаимосвязанных исследований. Автором была выбрана вполне логичная последовательность проведения экспериментов. Первичной задачей являлись выбор состава электролита и условий его синтеза. В первой и второй главах приведены сведения о физико-химических свойствах исследуемых расплавленных сред: температуры ликвидуса, удельная электропроводность, поверхностное натяжение и плотность. Оценено влияние добавок иодида калия и диоксида кремния на свойства расплава при различных температурах в полном концентрационном

диапазоне. Третья глава посвящена выбору оптимальных параметров и получению сплошных кремниевых пленок. Полученные материалы были изучены с применением современных физико-химических методов анализа.

Поставленная в работе цель достигнута, задачи выполнены.

Основное содержание работы достаточно полно отражено в 16 публикациях, в том числе в 8 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, 8 публикациях в материалах конференции.

Тема диссертационной работы **соответствует паспорту заявленной специальности** «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» и отрасли науки. Направление исследований отвечает следующим пунктам паспорта специальности: п.3 «электрохимические методы нанесения покрытий» кремния на стеклоуглеродную подложку из расплавленного электролита $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ и п.4 «технология электролиза».

Диссертационная работа и автореферат написаны грамотным научным и доступным для широкого круга специалистов языком. Содержание диссертации и автореферата полностью соответствуют друг другу. Диссертант максимально придерживался единообразия в терминологии, оформлении рисунков, таблиц и формул, что также упрощает восприятие содержания работы.

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

- 1) При использовании кремниевых пленок в качестве элементов в полупроводниковых приборах кремний легируют примесными элементами. Какие легирующие добавки и каким образом можно вводить в ваши пленки?
- 2) В работе использовалась термопара типа S, она помещалась в чехол? В какой?

3) Почему при увеличении концентрации гексафторсиликата калия (стр.28 рис. 1.8) температура ликвидуса не изменяется?

4) В работе имеется ряд опечаток и стилистических ошибок, например стр.19, стр.128, таблица 1А.

5) Страница 89, таблица 3.1 трудна для восприятия.

Высказанные замечания носят частный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение. Диссертация Худорожковой А.О. представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение важной для развития технологии электрохимических процессов научной задачи: разработаны научные основы электроосаждения сплошных кремниевых пленок из галогенидных расплавов. Автором определены физико-химические свойства расплавленных солевых систем KF-KCl-KI с добавками гексафторсиликата калия и диоксида кремния и выбраны условия получения кремниевых покрытий различной толщины.

По общему объему выполненного исследования, качеству и достоверности полученных результатов, актуальности, научной новизне и практической значимости, обоснованности выводов и научно-практических рекомендаций диссертационная работа соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями на 26.09.2022), а ее автор, Худорожкова Анастасия Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Отзыв на диссертацию обсужден, одобрен и утвержден на семинаре лаборатории химии гетерогенных процессов Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, протокол заседания № 11 от 8 ноября 2022 г.

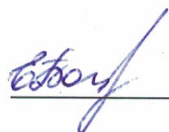
Доктор технических наук,
заведующий лабораторией
химии гетерогенных процессов
ФГБУН Института химии
твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул.
Первомайская, 91
e-mail: sabirzyanov@ihim.uran.ru
Тел. +7-343-374-53-14



Сабирзянов Наиль Аделевич

10 ноября 2022 г.

Подпись Сабирзянова Н.А. заверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН,
кандидат химических наук



Е.А. Богданова



Сведения о ведущей организации

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИХТТ УрО РАН)

Юридический и фактический адрес: 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

Контактный телефон: +7 343 374-5219

Факс: +7 343 374-4495

E-mail: server@ihim.uran.ru