

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

На диссертационную работу Худорожковой Анастасии Олеговны на тему «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 выбранной темы.

В настоящее время кремниевые пленки осаждают из паровой фазы. Процесс энергоемкий и требует значительных затрат на подготовку сырья. Электролиз кремнийсодержащих расплавов осуществляется при температурах на 100-500 градусов ниже и позволяет сформировать осадки кремния с разными характеристиками, в том числе и пленки различной толщины. До последнего времени, однако, не удавалось добиться сплошности тонких кремниевых пленок, полученных таким образом. Решение этой проблемы представляется весьма актуальной задачей как с практической, так и теоретической точки зрения. Этому и посвящена диссертационная работа Худорожковой А.О., направленная на создание физико-химических основ получения кремния электролизом из галогенидных расплавов, содержащих гексафторсиликат кремния.

Чтобы произвести обоснованный выбор электролита для ведения электролиза, А.О. Худорожкова изучила физико-химические свойства расплавленных солевых композиций в широком температурном и концентрационных интервалах. При этом был получен целый пласт новых данных и не известных ранее закономерностей. Их использование позволило добиться желаемого результата – осадить сплошные кремниевые пленки.

Обоснованность выбора методов исследования и достоверность полученных данных.

Для выполнения поставленных задач и достижения цели работы диссертант использовал актуальные методы исследования физико-

химических свойств расплавленных солей, реализуемые на современном оборудовании. При этом Анастасия Олеговна часто привлекала не одну методику для определения каждого свойства. Так, фазовые равновесия она изучала с помощью термического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии, удельную электропроводность расплавов – методом спектроскопии электрохимического импеданса в ячейках двух видов (с параллельными электродами и с устройством капиллярного типа). Методом гидростатического взвешивания определена плотность расплавов, измерения поверхностного натяжения проводили методом отрыва платинового цилиндра.

Для получения кремниевых осадков были опробованы потенциостатический и гальваностатический режимы электролиза. Параметры осаждения выбирали с помощью циклической вольтамперометрии.

Полученные кремниевые покрытия исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния, полуконтактного рассогласования, отображения сопротивления растекания, микрорентгеноспектрального анализа, оптической и атомно-силовой микроскопии.

Все это обеспечило качественные и достоверные результаты, позволяющие полноценно проанализировать изучаемые процессы и установить их закономерности. Данные, полученные разными методами, дополняют друг друга и согласуются между собой, а также с имеющимися в литературе сведениями о физико-химических свойствах бинарных и индивидуальных расплавов. Их достоверность подтверждается независимой экспертизой опубликованного материала статей при рецензировании.

Научная новизна результатов.

В рамках проведенного исследования получены новые экспериментальные сведения о температурах ликвидуса в системах KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂; определены температурные и

концентрационные зависимости удельной электропроводности, плотности и поверхностного натяжения. Установленные закономерности расширяют представления об электрокристаллизации кремния в расплавах солей.

Обоснованность и достоверность положений и выводов.

Сделанные автором выводы основаны на большом количестве экспериментальных данных, анализ которых позволил выявить причинно-следственные связи при получении кремниевых осадков в среде солевых расплавов, а физико-химические свойства этих солевых смесей – аппроксимировать уравнениями. Защищаемые положения не противоречат существующим представлениям о структуре кремнийсодержащих расплавов и развивают начатые ранее в ИВТЭ УрО РАН исследования электролитического получения кремния из них.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

Установленные закономерности расширяют фундаментальные представления о влиянии температуры и ионного состава на физико-химические и электрохимические свойства многокомпонентных солевых расплавов.

Полученные результаты могут составить основы технологии получения тонкопленочных кремниевых материалов.

Основное содержание работы достаточно полно отражено в 16 печатных работах, в том числе 8 статьях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 8 тезисов докладов на научных международных конференциях. Работа получила поддержку Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-33-90154.

Диссертация хорошо структурирована и обладает внутренним единством. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТами и правилами, установленными Высшей аттестационной комиссией. Полученные Худорожковой А.О. экспериментальные результаты и сформулированные на основании их анализа выводы соответствуют

поставленной в работе цели и задачам. Автореферат по своему содержанию, актуальности, степени разработки темы исследования, цели, задачам, научной новизне, теоретической и практической значимости соответствует диссертации.

Тема диссертации соответствует паспорту заявленной специальности «2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» и отрасли науки. Область исследования соответствует следующим пунктам направления исследований: п.3 «электрохимические методы нанесения покрытий» кремния на стеклоуглеродную подложку из расплавленного электролита $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ и п.4 «технология электрохимического синтеза неорганических веществ, электролиза».

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы, а также замечания по содержанию и оформлению:

1) С какой целью в расплавы вводили диоксид кремния, если дальнейшее осаждение с ним не проводили?

2) Существует ли промежуточный слой между кремнием и стеклоуглеродной подложкой? Если да, то какими методами определяли его наличие и состав?

3) Изменяется ли в зависимости от температуры объем платинового груза для измерения плотности? Поясните, каким образом определялась данная зависимость.

4) Согласно схеме (рис. 3.1) в ячейке для электролиза расплавов отсутствует термопара. Каким образом осуществляли контроль за температурой расплавов в процессе электролиза?

5) В тексте диссертации имеются опечатки, стилистические и грамматические неточности.

Имеющиеся вопросы и замечания указывают на интерес к работе и возможным направлениям ее дальнейшего научного развития, никак не влияя на общее положительное впечатление о работе.

Заключение

Диссертационная работа Худорожковой А.О. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Установленные в ней закономерности изменения физико-химических свойств кремнийсодержащих расплавов KF-KCl-KI в зависимости от температуры и состава, выбранные условия электролиза для получения сплошных кремниевых пленок вносят значимый вклад в разработку технологии электрокристаллизации тонких кремниевых пленок.

По объему, актуальности, новизне, научной и практической значимости 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.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической и физической химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»



Кушхов Хасби Билялович

03.11.2022

360004, Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Тел. +7-928-719-67-27
E-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Подпись Кушхова Х.Б. заверяю
Ученый секретарь КБГУ
доктор филологических наук, профессор



И.В. Ашинова