

УТВЕРЖДАЮ



Директор ИХТЭМС КНЦ РАН  
член – корр. РАН, профессор,  
доктор химических наук

И.Г. Тананаев

4 декабря 2023 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Жука Сергея Ивановича на тему  
«Кинетика электровосстановления кремния в галогенидных расплавах»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности «1.4.6. «Электрохимия»

### Общая характеристика работы

Диссертационная работа Жука Сергея Ивановича выполнена в лаборатории электродных процессов и гальванотехники Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. Диссертация изложена на 108 страницах текста, состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 89 наименований, содержит 40 рисунков и 4 таблицы.

Во введении обоснована актуальность исследования кинетики электровосстановления кремния, сформулированы цели и задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, перечислены методы исследования указаны положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, сведения об апробации и личный вклад автора в работу.

В первой главе выполнен обзор литературных данных по электрохимическому поведению кремния в расплавах галогенидов щелочных металлов и описана методика исследований с использованием метода циклической вольтамперометрии. Базовой системой для изучения являлся солевой расплав  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ , а в качестве рабочих электродов использовались стеклоуглерод и серебро. Автором установлено, что замена стеклоуглерода на серебро не оказывала влияния на кинетику электровосстановления кремния в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде и серебре в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ , характеризовались одним катодным пиком, поэтому был сделан вывод об одностадийном процессе разряда  $\text{SiF}_6^{2-} + 4e = \text{Si} + 6\text{F}^-$ . Изучено влияние добавок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{KOH}$  на электрохимическое поведение расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ .

Сделан вывод, что взаимодействие КОН с  $K_2SiF_6$  приводит к образованию оксофторидных комплексов кремния, разряд которых на электроде протекает медленнее по сравнению со фторидными комплексами.

Во второй главе выполнен литературный обзор, посвященный процессам нуклеации кремния в расплавах галогенидов щелочных металлов, содержащих фторосиликаты натрия или калия. Процесс нуклеации был изучен методом хроноамперометрии. На основании экспериментальных данных автор сделал вывод о электроосаждении кремния на стеклоуглероде в условиях мгновенного зарождения с диффузионным контролем роста кластеров кремния. Изучено влияние KI на электроосаждение кремния на подложку из стеклоуглерода в расплаве KF-KCl- $K_2SiF_6$ . Установлено, что введение йодида калия приводит к формированию более агломерированных и сплошных осадков из-за изменения поверхностного натяжения и краевого угла смачивания на трехфазной границе кремний/расплав/ газовая фаза.

В третьей главе приведены литературные данные по получению кремния из различных солевых систем. Представлена электролитическая ячейка, в которой из расплава KF-KCl- $K_2SiF_6$  были получены покрытия кремния на подложках из стеклоуглерода, графита, серебра, и вольфрама. Показано (шлифы поперечного сечения), что осадки на стеклоуглероде, графите и серебре имеют столбчатую структуру, а на вольфраме – слоистую. Методом спектроскопии комбинационного рассеивания изучена граница раздела кремний/стеклоуглерод.

Отдельные главы между собой логически связаны и хорошо структурированы. Каждая глава заканчивается выводами. В конце диссертации имеется заключение по работе в целом.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации к диссертациям, представляемым на соискание ученой степени кандидата химических наук.

#### **Актуальность темы**

Кремний является основным материалом при изготовлении интегральных схем, различных компонентов микроэлектроники, он является базовым материалом элементов солнечных батарей. Наноматериалы на основе кремния предполагают повышение эффективности изделий микроэлектроники и литий-ионных аккумуляторов. Традиционные способы получения кремния и наноматериалов на его основе достаточно энергоемки и сложны в технологическом исполнении.

Электрохимический метод получения кремния в расплавах солей имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными. Важным преимуществом электролитического метода является возможность прецизионного управления параметрами процесса, что дает возможность получать осадки кремния различной структуры и морфологии – от сплошных покрытий до наноразмерных волокон и порошков. Проблема контролируемого электрохимического получения материалов на основе кремния с заданными свойствами, безусловно, актуальна. Для эффективного ее решения необходимы данные о механизме и кинетике электродных процессов, аспектах электрокристаллизации и влиянии параметров электролиза на структуру и морфологию осадка.

### **Научная новизна и теоритическая значимость**

Установлен механизм электровосстановления кремния на стеклоуглероде и серебре в расплавах на основе  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Впервые выявлено влияние добавок диоксида кремния и гидроксида калия на кинетику катодного процесса в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ . Определено, что взаимодействие  $\text{KOH}$  с  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  приводит к образованию оксофторидных комплексов кремния, разряд которых на электроде протекает медленнее по сравнению со фторидными комплексами. Установлен механизм нуклеации/роста кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ . Определен коэффициент диффузии комплексов кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ .

### **Практическая значимость работы**

Получены сплошные поликристаллические покрытия кремния на графите, стеклоуглероде, серебре и вольфраме при электроосаждении из расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Выявлено влияние добавок  $\text{KI}$  на морфологию кремниевых осадков. Установлено, что введение йодида калия приводит к формированию более агломерированных и сплошных осадков из-за изменения поверхностного натяжения и краевого угла смачивания на трехфазной границе кремний/расплав/ газовая фаза.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных автором данных основывается на применении современных электрохимических методов (циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия), физических методов (рентгенофазовый анализ, сканирующая

электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, спектроскопия комбинационного рассеяния) с использованием современного сертифицированного оборудования. Достоверность также подтверждена воспроизводимостью и взаимосогласованностью результатов.

### **Публикации и апробация работы**

Основное содержание диссертации отражено в 12 печатных работах, в том числе 6 статьях в журналах из Перечня ВАК, 6 публикациях в материалах конференций и тезисах докладов на международных и российских конференциях.

Результаты работы представлены и обсуждены на XVI и XVII Российских конференциях по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2013, 2017), II и IV Всероссийских научных конференций с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2015, 2023), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016, С.-Петербург, 2018), Первом Всероссийском семинаре «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Нальчик, 2022).

### **Соответствие автореферата содержанию диссертации**

Автореферат соответствует содержанию диссертации. В нем представлено содержание работы, приведены научная новизна и практическая значимость исследования, положения, выносимые на защиту, сформулированы выводы и заключение.

### **Оформление диссертации**

Диссертация и автореферат хорошо оформлены в соответствии с ГОСТ 7.0.11-2011. Диссертация содержит большое количество графического материала, которые выполнены с применением современных компьютерных программ.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Подходы, предложенные в диссертации при проведении электрохимических исследований и осаждению покрытий могут быть использованы при выполнении научно-исследовательских работ в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ФГАОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова», ФГУБН «Институт металлургии

УРО РАН», ФГУБН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева», ФИЦ «Кольский научный центр РАН».

Полученные в диссертационной работе результаты обладают и практической ценностью. Они могут быть рекомендованы для использования в электронной промышленности: кремниевые чипы, солнечные батареи, полупроводники (НПП «Салют» холдинг «Росэлектроника», холдинг «GS Group», на предприятиях радиотехнической отрасли ПАО «Химпром», РУСАЛ – «Кремний»).

### **Замечания по содержанию работы**

1. На основании исследований методом циклической вольтамперометрии автором сделан вывод об одностадийном катодном процессе  $\text{SiF}_6^{2-} + 4e = \text{Si} + 6\text{F}^-$ . В то же время в анодном полуцикле на вольтамперограммах (рис. 1.4-1.7, рис. 2.3) наблюдается плечо, отвечающее еще одному (кроме растворения кремния) процессу электроокисления. Однако автором природа этого процесса не изучалась и не обсуждалась, хотя известно, что анодный полуцикл обладает большей разрешающей способностью к идентификации комплексов разного состава. По нашему мнению, для подтверждения одностадийного процесса разряда комплексов Si(IV) необходимо было изучить взаимодействие Si с расплавами, содержащими  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  различной концентрации. Сравнение коррозионных потерь в расплаве без и с  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  могло бы подтвердить или опровергнуть наличие комплексов кремния в более низкой степени окисления.

2. К сожалению, автор не представил расчеты коэффициентов диффузии Si(IV) по уравнениям Берзинса- Делахея (обратимый процесс с образованием нерастворимого продукта, область I, рис. 1.18) и Делахея (необратимый процесс, область III, рис. 1.18). Автор считает, что первое уравнение является некорректным, а второе уравнение неприменимо из-за совместного разряда кремния и калия (с.29). Коэффициенты диффузии Si(IV) фактически были определены с использованием уравнения Коттрелла (с. 49). Многочисленные исследованиями показано, что значения коэффициентов диффузии, полученные методом вольтамперометрии (уравнение Берзинса-Делахея) и хроноамперометрии (уравнение Коттрелла) имеют близкие значения. При высокой скорости поляризации (необратимый процесс) разница потенциалов разряда кремния и калия вполне позволяет использовать уравнение Делахея.

3. Строго говоря, процесс электровосстановления в расплавах с добавками  $\text{SiO}_2$  и КОН должен изучаться после окончания всех химических реакций с привлечением диагностических критериев метода циклической вольтамперометрии.

4. Требуется объяснения зависимости глубины погружения на расчетные значения тока, представленная на рис. 1.9, поскольку она не ведет к нулевому значению тока при скорости поляризации  $v = 0$ .

5. Имеются замечания по конструкции электрохимической ячейки (рис 3.1, с. 81). Из схемы непонятно, как выводится  $Cl_2$  из ячейки. Наличие кварцевого чехла для токоподвода и кварцевой трубки может привести к взаимодействию паров электролита с кварцем и попаданию продуктов коррозии в расплав. Использование чехла для термопары из оксидного материала представляется недопустимым.

6. Трудно согласиться с утверждением автора, что на границе раздела Si/подложка не наблюдается наличие промежуточных фаз. Промежуточные слои между кремнием и подложками из графита, стеклоглерода и вольфрама четко видны на шлифах поперечного сечения (рис. 3.3, б, в, г). По нашему мнению, упомянутое автором незначительное отслаивание на границах раздела Si/графит и Si/W обусловлено образованием фазы карбида кремния и силицида вольфрама. Эти соединения имеют высокую микротвердость, что ведет к их отслаиванию при подготовке шлифа поперечного сечения.

7. Уравнение для необратимого процесса электровосстановления при определении коэффициентов диффузии является уравнением Делахея, а не Мацуды-Аябе (с.29). Во многих случаях по тексту необходимо использовать термин квазиэлектрод сравнения вместо электрод сравнения. На стр. 74, 90, 91 должно быть рентгенофазовый анализ вместо рентгеноструктурный.

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

### **Заключение**

Диссертация Жука С.И. «Кинетика электровосстановления кремния в галогенидных расплавах» представляет собой законченную квалификационную работу, выполнена и оформлена на высоком уровне, материал изложен грамотно и логично, результаты, полученные диссертантом имеют научную и практическую ценность. Тема диссертации соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.6. Электрохимия. Диссертационная работа соответствует пунктам 4, 8 и 9 согласно формуле специальности 1.4.6. Электрохимия.

По критериям актуальности, новизны, а также научной и практической значимости диссертационная работа Жука Сергея Ивановича «Кинетика электровосстановления кремния в галогенидных расплавах» удовлетворяет требованиям

раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 с изменениями на 04.12.2023, а ее автор, Жук Сергей Иванович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв на диссертацию обсужден, одобрен и утвержден на ученом Совете «Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева», ФИЦ «Кольский научный центр РАН», протокол заседания № 20 от 4 декабря 2023 г.

Доктор химических наук, профессор  
(специальность 02.00.05 – «Электрохимия»),  
Заведующий лабораторией  
«Высокотемпературной  
химии и электрохимии»  
ИХТРЭМС КНЦ РАН

Кузнецов Сергей Александрович

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
(специальность 02.00.05 – «Электрохимия»),  
Лаборатория «Высокотемпературной  
химии и электрохимии»  
ИХТРЭМС КНЦ РАН

Стулов Юрий Вячеславович

Подписи Кузнецова С.А. и Стулова Ю.В. заверяю:

Ученый секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН,  
кандидат технических наук

Васильева Т.Н.

«4» декабря 2023 г.



#### **Сведения о ведущей организации**

**Наименование организации:** Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева. Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

**Почтовый адрес:** 184209 г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок 26а

**E-mail:** [chemi-office@ksc.ru](mailto:chemi-office@ksc.ru)

**Контактные телефоны:** (815-55) 7-52-95, 79-5-49 **Факс:** (815-55) 6-16-58