

РЕЦЕНЗИЯ

на диссертационную работу Ермухамед Даны на тему: «**Оптические и структурные свойства микроструктурированного кремния, полученного металл-стимулированным химическим травлением**»,

представленную на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов».

1 Оценка актуальности темы диссертационной работы

Проблемы водородной энергетики в последнее время получили огромную актуальность. Развитию человеческого общества не стоит на месте и использованные энергоносители оказывают решающее влияние на экономику и экологию стран мира. Водородная энергетика и экономика является перспективной отраслью развития глобальной энергетики XXI века. Переход на нее ведет к крупно масштабному производству водорода, его хранению, распределению, транспортировке и использованию для выработки энергии для топливных элементов. На данный момент водород широко используется в металлургии, транспорте, органическом синтезе, в том числе для решения глобальных экологических проблем. Одним из главных факторов тормозящих развития этой отрасли является высокая стоимость устройств, преобразующих топливо (водород) и окислитель (кислород) в электрическую энергию.

Перспективным материалом для генерации водорода может служить микроструктурированный кремний, так как, он недорогой, химически активный и обладает рядом уникальных свойств. В настоящий момент активно ведутся работы по исследованию фотокаталитических свойств кремниевых микро- и наноструктур и их применению для разложения воды и генерации молекулярного водорода.

Основной целью работы является определение оптимальных условий формирования кремниевых микроструктур и выявление закономерностей влияния структурных и оптических свойств исследуемых микроструктур на эффективность генерации водорода при реакциях их взаимодействия с водой и водными растворами для применения в водородной энергетике.

2 Научные результаты в рамках требований к диссертации (пп. 127, от 31.03.11 г., «Правил присуждения ученых степеней»)

В диссертации содержатся новые достоверные результаты, являющиеся итогом достижения цели и решением поставленных задач в рамках обоснования основных положений диссертации:

1. В процессе металл-стимулированного химического травления высоколегированных ($n \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$) кремниевых монокристаллических пластин n- типа в растворе 5M HF: H₂O₂ (30%) при объемном соотношении (10:1) в течение 10 минут происходит образование дополнительного слоя пористого кремния толщиной $2.8 \pm 0.1 \text{ мкм}$ между синтезируемым слоем

кремниевых вертикально ориентированных микроструктур и исходной подложкой, наличие которого приводит к росту эффективности генерации водорода в 2 раза по сравнению с низколегированными микроструктурами, где не происходит формирование дополнительного пористого слоя.

2. Впервые методом спектроскопии околопорогового поглощения рентгеновского излучения была исследована структура и фазовый состав кремниевых вертикально ориентированных микроструктур, полученных металл-стимулированным химическим травлением по всей их длине, что позволило определить присутствие активных субоксидных групп $\text{SiO}_{1.3}$ и $\text{SiO}_{1.7}$, наличие которых приводит к росту эффективности фотоиндуцированного выделения водорода при взаимодействии этих структур с водой.

3. Кремниевые микроструктуры, полученные методом металл-стимулированного химического травления, характеризуются низкими значениями коэффициента полного отражения света (R) 1-6% в УФ области спектра (250-400 нм), что обусловлено эффектом многократного отражения от стенок вертикально ориентированных КМ и дальнейшим поглощением в структуре, и высокими значениями R (80-90%) в ИК области (900-2000 нм) за счет вклада рассеяния.

4. Генерация молекулярного водорода при взаимодействии высоколегированных кремниевых микроструктур n -типа проводимости с водой под освещением светодиодным источником белого света мощностью 20 мВт/см^2 происходит за счет комплекса реакций: окисления поверхности микроструктур и фотоиндуцированного разложения молекул воды, катализируемого слоем субоксида кремния SiO_x (где $1.3 < x < 1.7$).

3 Степень обоснованности и достоверности каждого научного результата (положения), выводов и заключения соискателя, сформулированных в диссертации

Достоверность и обоснованность научных результатов не вызывает сомнения, так как они получены с использованием апробированных и хорошо зарекомендованных себя методик экспериментов. Полученные результаты проходили проверку на достоверность путем рецензирования при издании статей в периодических международных журналах и докладах международных конференций, входящих в базы Thompson Reuters и Scopus.

4 Степень новизны каждого научного результата (положения), выводов и заключения соискателя, сформулированных в диссертации

1. Впервые экспериментально показано, что у основания высоколегированных кремниевых микроструктур n -типа проводимости образуется пористый слой, наличие которого приводит к увеличению эффективности генерации водорода в среднем в 2 раза по сравнению с использованием низколегированных микроструктур n - и p -типа проводимости за счет увеличения удельной площади активной пассивированной поверхности.

2. Впервые метод спектроскопии околопорогового поглощения рентгеновского излучения был использован для измерения спектров поглощения рентгеновского синхротронного излучения вблизи края поглощения кремния $L_{2,3}$ и края поглощения К кислорода кремниевых микроструктур, получаемых методом металл-стимулированного химического травления по всей их длине, что позволило на глубине до 10 нм более точно определить элементный и фазовый состав поверхностных слоев кремниевых микроструктур.

3. Проведено исследование взаимосвязи структурных и оптических свойств вертикально ориентированных массивов кремниевых нитеобразных микроструктур, исследована и объяснена зависимость коэффициента полного отражения от геометрических параметров слоев кремниевых микроструктур, получаемых металл-стимулированным химическим травлением, в широком спектральном диапазоне 250-2200 нм.

4. Впервые рассмотрены механизмы генерации водорода при взаимодействии кремниевых вертикально ориентированных микроструктур с водой под освещением светодиодным источником белого света. Экспериментально установлено, что генерация водорода происходит в следствие комплексного процесса, состоящего из преимущественно окисления поверхности кремниевых микроструктур и параллельного фотоиндуцированного разложения молекул воды на субоксидных группах SiO_x (где $1.3 < x < 1.7$).

5 Теоретическая и практическая значимость исследования

Теоретическая значимость работы заключается в том, что представленные в работе результаты исследований структурных и оптических свойств кремниевых микроструктур являются важным вкладом в развитие представлений о физических процессах в микроструктурированных полупроводниковых материалах. Практическая значимость исследований заключается в возможности использования микроструктурированного кремния в процессах генерации водорода для применения в водородной энергетике, а также для очистки грязной воды.

6 Полнота опубликованных материалов диссертации в печати

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из которых 3 статьи в рейтинговых журналах, входящих в базу Web of Knowledge (Clarivate Analytics, США), Scopus (Elsevier, Нидерланды) с ненулевым импакт-фактором: «Scientific reports» (импакт-фактор 4.011), «Materials Research Express» (импакт-фактор 1.449), «Краткие сообщения по физике ФИАН» (импакт-фактор 0.325); 3 статьи в изданиях, рекомендованных ККСОН МОН РК, 7 работ в материалах международных конференций.

7 Замечания, предложения по диссертации:

1. Количественно не объяснены спектры края поглощения кремния и его соединений, рис.3.13 а, б, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.24.

2. Имеются орфографические ошибки. Например: С. 16, формулы (1) – (32) – не проставлены точки или запятые в конце предложений, вместо тире стоит дефис – с.59.

3. По трем точкам строится ломаные кривые, рис. 3.7, по нескольким – то же самое рис.3.20, 3.21, не проставлены ошибки измерений.

4. В большинстве случаев при указании страниц литературы вместо страницы ставится дефис, цифры страниц не разделены интервалами.

Содержание диссертации в рамках требований «Правила присуждения ученых степеней»

Несмотря на указанные замечания, результаты и выводы диссертационной работы значимы в научном, теоретическом и прикладном планах. Диссертационная работа Ермухамед Даны является законченной научно-квалификационной работой, обладающей внутренним единством и последовательностью изложения. Все результаты, выводы и заключения взаимосвязаны между собой.

Считаю, что диссертационная работа «Оптические и структурные свойства микроструктурированного кремния, полученного металл-стимулированным химическим травлением» обладает новизной и научно-практической значимостью, соответствует специальности «6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов», а ее автор Ермухамед Дана заслуживает присуждения ей ученой степени доктора философии PhD.

Рецензент, д.ф.-м.н.,
профессор КазНПУ им. Абая,



Купчишин А.И.