

## 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**

На сегодняшнее время проявляется особый интерес к возобновляемым источникам энергии. Одним из видов возобновляемых источников энергии является – водородная энергетика. Данный вид альтернативной энергетике основан на использовании водорода в качестве средства для аккумуляции, транспортировки и потребления энергии. Несмотря на то, что водород является вторичным энергоносителем, то есть стоит дороже, чем природные топлива, его применение в ряде случаев экономически целесообразно уже сейчас. Поэтому работы по водородной энергетике во многих, особенно промышленно развитых странах относятся к приоритетным направлениям развития науки и техники и находят все большую финансовую поддержку со стороны как государственных структур, так и частного капитала.

Микроструктурированный кремний является перспективным материалом для водородной энергетике. Так как данный материал недорогой, химически активный и обладает рядом других уникальных свойств. В настоящий момент активно ведутся работы по исследованию фотокаталитических свойств кремниевых микро- и наноструктур и их применению для разложения воды и генерации чистого водорода таким образом.

Основной целью работы **«Оптические и структурные свойства микроструктурированного кремния, полученного металл-стимулированным химическим травлением»** 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: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) при объемном соотношении (10:1) в течение 10 минут происходит образование дополнительного слоя пористого



кремния толщиной  $2.8 \pm 0.1$  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 Ми.

4. Генерация молекулярного водорода при взаимодействии высоколегированных кремниевых микроструктур n-типа проводимости с водой под освещением светодиодным источником белого света мощностью 20 мВт/см<sup>2</sup> происходит за счет комплекса реакций: окисления поверхности микроструктур и фотоиндуцированного разложения молекул воды, катализируемого слоем субоксида кремния  $\text{SiO}_x$  (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 использованием апробированных и хорошо зарекомендованных себя методик экспериментов. Полученные результаты проходили проверку на достоверность путем рецензирования при издании 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 метал-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 детальное 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 более детальном исследовании фотокаталитических свойств и более глубоком понимании закономерностей взаимосвязи физико-химических свойств микро- и наноструктурированного кремния для применения для фотокатализа воды. Практическая значимость исследований заключается в возможности использования микро- и наноструктурированного кремния для генерации водорода для водородной энергетики, 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 конференции.

## **7 Замечания, предложения по диссертации:**

1. В работе не указано каким элементом была легирована кремневая подложка и чем обусловлен выбор такой подложки.
2. При определении объема выхода водорода не указана погрешность.



3. В экспериментах по выделению водорода не исследовано зависимость выхода водорода от интенсивности света.

**Содержания 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 ученой степени доктора философии PhD.

Рецензент, д.ф.-м.н.,  
декан факультета инжиниринга  
и информационных  
технологий АТУ



Алиев Б.А.