
Фазозарождение кремния на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$

**Жук С.И., Минченко Л.М., Чемезов О.В., Малков В.Б.,
Исаков А.В., Зайков Ю.П.**

*ФГБУН ИВТЭ УрО РАН, 620990, ул. Академическая 20, Екатеринбург. Факс: 8 (343)
3623462; тел: 8(343)3623497; E-mail: chem@ihite.uran.ru*

Методом хроноамперометрии изучено зарождение кремния на стеклоуглеродной подложке в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 675 °С. Выявлено прогрессивное фазозарождение кремния.

Введение

Кремний - материал, который широко используется в современных полупроводниковых устройствах. Морфология кремниевых материалов существенным образом влияет на их физико-химические свойства, а следовательно, на возможности применения в различных отраслях современной промышленности. Последние годы внимание исследователей сосредоточено на создании кремниевых наноматериалов, которые открывают новые возможности повышения эффективности литий-ионных химических источников тока и фотоэлектрических элементов. Основным способом получения кремния высокой чистоты и наноматериалов на его основе является осаждение из газовой фазы. Процессы газофазного синтеза энергоемки, требуют использования дорогостоящих реагентов и сложного оборудования.

Альтернативным методом получения кремния и наноматериалов на его основе является электролиз кремнийсодержащих

расплавов солей^{1,2}. Электрохимический метод позволяет сравнительно легко контролировать структуру электролитических осадков Si. Электролизом расплавов солей могут быть получены как сплошные кремниевые покрытия, так и Si-наноструктуры: нанопорошки и нановолокна.

Для целенаправленного получения осадков кремния заданной формы необходимо понимание механизма зарождения и начального роста кристаллов Si.

Теоретические представления о механизме зарождения и роста кристаллов металлов в процессе электролиза хорошо разработаны^{3,4}. Однако по особенностям фазозарождения полупроводниковых материалов, в частности кремния, при электроосаждении из расплавов солей в литературе имеются лишь отрывочные сведения.

A.L.Bieber и др. исследовали зарождение кремния на серебряной подложке в расплаве $\text{NaF-KF-Na}_2\text{SiF}_6$ в интервале температур от 850 до 900 °С и сделали вывод, о том, что зарождение кремния

протекает в мгновенном диффузионном режиме⁵.

Исследование фазозарождения кремния методом хроноамперометрии на молибденовой подложке в расплаве NaCl-KCl-NaF-SiO₂ при 800 °С провели Z.Cai с соавторами и показали, что при электрокристаллизации кремния образование трехмерных зародышей идет постепенно⁶.

Целью данной работы является исследование процесса фазозарождения электролитического кремния методом хроноамперометрии на стеклоглеродном электроде из расплава KF-KCl-K₂SiF₆ в инертной атмосфере при T= 675 °С.

Экспериментальная часть

Электрохимические исследования проводили методом хроноамперометрии в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ с мольным соотношением KF/KCl = 2 и концентрацией кремния в расплаве, равной $5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Расплавы для исследования готовили из индивидуальных солей KF·HF, KCl, K₂SiF₆ по ранее описанной методике⁷.

Эксперименты проводили в атмосфере аргона в трехэлектродной ячейке⁸. В качестве контейнера для расплава солей использовали стеклоглеродный тигель.

Рабочим электродом служила пластина из стеклоглерода (СУ-2000). В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали пластины из моно-кристаллов кремния высокой чистоты (уд. сопротивление 0.01 ом·см).

Перед началом эксперимента проводили очистной электролиз на вспомогательном графитовом электроде. После очистного электролиза графитовый электрод извлекали из ячейки через шлюзовое устройство и

меняли на стеклоглеродный рабочий электрод.

Хроноамперометрические измерения производили при помощи потенциостата/гальваностата AUTOLAB с использованием программного обеспечения Nova 1.5. Зарождение кремния на стеклоглеродной подложке вели в потенциостатическом режиме.

Микрофотографирование образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV.

Результаты и обсуждение

На начальных участках хроноамперометрических кривых был зарегистрирован пик, относящийся к зарядке двойного электрического слоя (см.рис.1). Этот пик спадал за короткое время (от 10⁻⁴ до 10⁻³ с).

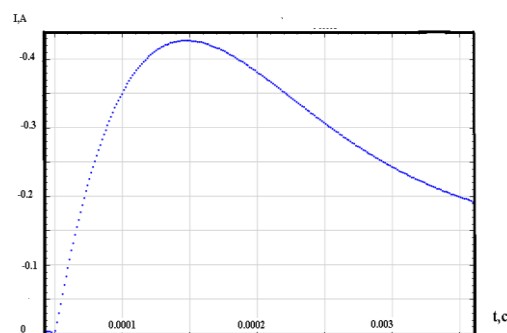


Рис.1. Типичный начальный участок хроноамперометрической зависимости (стекло-углеродный электрод, T=655 °С, расплав KF-KCl-K₂SiF₆, c₀ = $5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/см³, S_{эл}=0.35 см²)

Затем на хроноамперометрических кривых формировался второй пик тока в интервале времен от 1·10⁻¹ до 5·10⁻¹ с.

Полученные хроноамперометрические зависимости в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ при T=675 °С в зависимости от приложенных потенциалов интервале от -0.05 до -0.15 В

относительно кремниевого электрода сравнения представлены на рис.2.

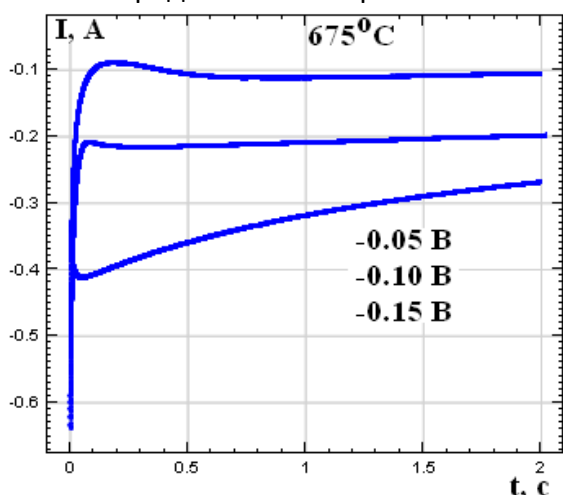


Рис.2. Типичные хроноамперометрические зависимости (стеклоуглеродный электрод, расплав $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T=675$ °C, $S_{\text{эл}}=0.6$ см²)

Участок хроноамперограммы до второго максимума кривой связан с процессом фазозарождения. Последующий участок снижения тока обусловлен обеднением приэлектродного слоя по кремнийсодержащему иону.

Зависимость тока второго возрастающего участка хроноамперограммы от времени позволяет определить режим фазозарождения и подчиняется уравнению (1):

$$j = \alpha t^x \quad (1),$$

где α и x зависят от геометрии зародыша и режима фазозарождения. В случае полусферического 3D зародышеобразования, контролируемого диффузией для мгновенного режима зарождения, значение степенной функции x равно $1/2$, для прогрессирующего – $3/2$.⁵

Анализ первичных данных, полученных при потенциале, приложенном к рабочему электроду из стеклоуглерода, равному

значению -0.05 В относительно кремниевого электрода сравнения, в координатах $I - t^{3/2}$, показал, что экспериментальные точки хорошо ложатся на линейную зависимость (рис.3).

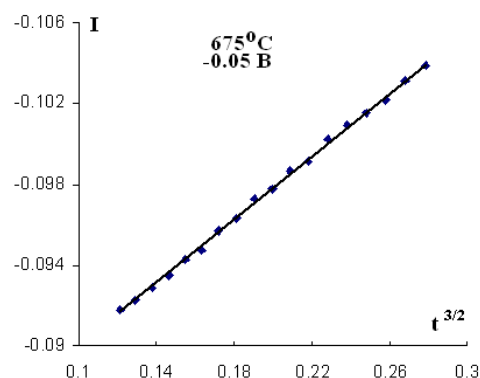


Рис.3. Линейная зависимость $I-t^{3/2}$, полученная в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T=675$ °C на стеклоуглеродном электроде при приложенном значении потенциала $-0,05\text{В}$

Отсюда можно сделать вывод, что режим образования зародышей кремния на стеклоуглеродной подложке в условиях наших опытов носит прогрессирующий характер. Другими словами не вся масса зародышей кремния появляется одновременно и сохраняет приблизительно одинаковые размеры в процессе роста.

В нашем случае процесс фазозарождения растянут во времени, поэтому зародыши кремния, возникшие первыми, имеют большие размеры в процессе роста, по сравнению с зародышами Si, образовавшимися с некоторой задержкой во времени.

Зарождение кремния на стеклоуглеродной подложке проведено при разных приложенных к рабочему электроду потенциалах (от -0.005 до -0.03 В) и разных временах процесса электролиза (от 0.001 с до 1 с). На микрофотографиях (рис.4 - 6) видно, что размеры зародышей кремния в каждом эксперименте различаются между собой в несколько раз.

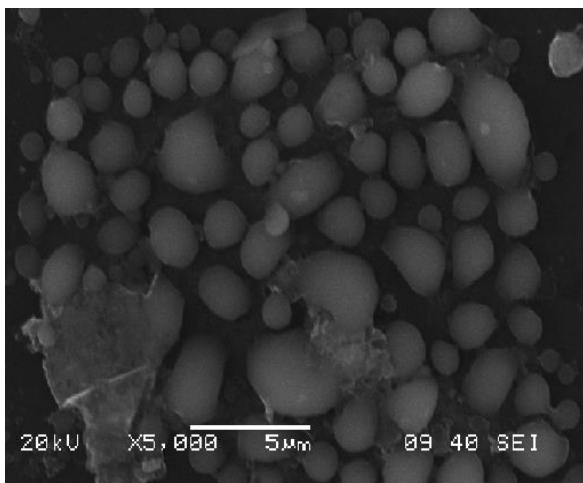


Рис.4. Микрофотография (SEM) зародышей кремния, полученных в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T=675$ °C на стеклоуглеродном электроде при приложенном значении потенциала $-0,05$ В в течение 1 с.

Это подтверждает ранее сделанный вывод о прогрессирующем процессе фазозарождения кремния в условиях наших экспериментов.

Оценку влияния потенциала зарождения на количество зародышей проводили при помощи анализа данных методом сканирующей электронной микроскопии подложек с Si.

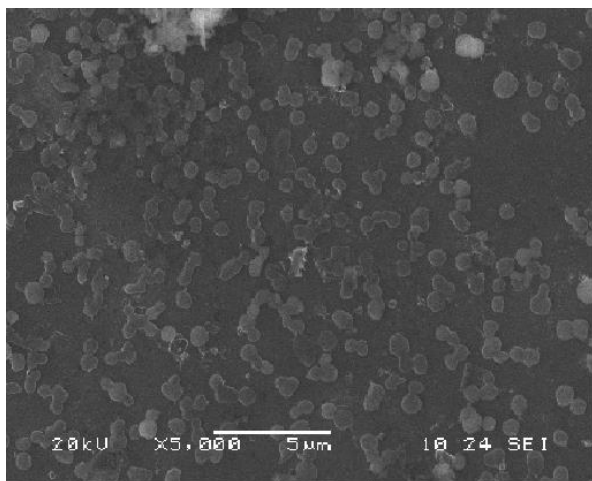


Рис.5. Микрофотография (SEM) зародышей кремния, полученных в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, $T=675$ °C на стеклоуглеродном электроде при приложенном значении потенциала $-0,03$ В в течение 0,01 с

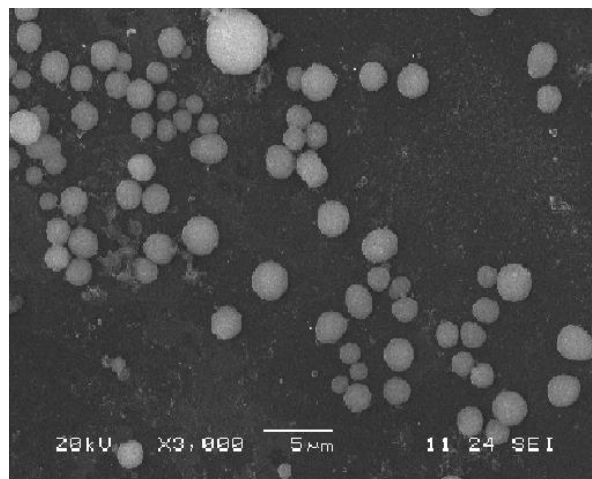


Рис.6. Микрофотография (SEM) зародышей кремния, полученных в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $T=675$ °C на стеклоуглеродном электроде при приложенном значении потенциала $-0,005$ В в течение 0,001 с

Показано, что когда к рабочему электроду при прочих равных условиях прикладывается более отрицательное значение потенциала относительно кремниевого электрода сравнения, то количество сформировавшихся зародышей на поверхности электрода растет.

Выводы

По данным хроноамперометрии показано, что процесс фазозарождения кремния на стеклоуглеродной подложке в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, при $T=675$ °C на стеклоуглеродном электроде имеет прогрессирующий характер.

Из SEM-микрофотографий зародышей кремния, выращенных на стеклоуглеродной подложке в потенциостатическом режиме в интервале потенциалов от $-0,005$ до $-0,03$ В в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при $T=675$ °C, видно, что в условиях одного эксперимента они имеют размеры, различающиеся в несколько раз, что подтверждает прогрессирующий характер возникновения зародышей кремния.

Библиографический список

- 1 Патент 2427526 РФ. Способ получения кремния нано- и микроволокон кремния электролизом диоксида кремния из расплавов солей / Чемезов О.В., Батухтин В.П., Аписаров А.П., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Заявлено 01.06.2010; опубл. 27.08.2011; Бюлл. № 24, **2011**, с. 6.
- 2 Чемезов О.В., Виноградов-Жабров О.Н., Аписаров А.П., Исаков А.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П. // *Перспективные материалы*, **2010**, № 9, С. 277-282.
- 3 Гришенкова О.В., Семерикова О.Л., Исаев В.А. // *Расплавы*. **2010**. №. 5.С. 56-61.
- 4 Барабошкин А.Н. // *Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей*. М.: Наука. Москва. **1976**. 279 С
- 5 Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. // *Electrochimica Acta*. **2012**. V.62. pp. 282-289.
- 6 Cai Z., Li Y., He X., Liang J. // *Metallurgical and material transaction B*. **2010**. V. 41B. pp. 1033-1037.
- 7 Apisarov A., Redkin A., Zaikov Yu., Chemezov O. and Isakov A. // *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2011**. V. 56. № 12. pp. 4733-4735
- 8 Жук С.И., Минченко Л.М., Чемезов О.В., Зайков Ю.П. // *Вопросы химии и химической технологии*. **2011**. №. 4(1). С. 195-196