

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

ФГБУН ИВТЭ УрО РАН, 620990,

Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Факс: (343) 362-34-62; тел: (343) 362-34-97.

E-mail: chem@ihte.uran.ru.

## Фазозарождение кремния на стеклоглероде в расплаве $KF-KCl-K_2SiF_6$

Методом хроноамперометрии изучено зарождение кремния на стеклоглеродной подложке в расплаве  $KF-KCl-K_2SiF_6$  при температуре 675 °С. Выявлено прогрессивное фазозарождение кремния. Из SEM-микрофотографий зародышей кремния, выращенных на стеклоглеродной подложке в потенциостатическом режиме в интервале потенциалов от  $-0.005$  до  $-0.03$  В в расплаве  $KF-KCl-K_2SiF_6$  при  $T = 675$  °С, видно, что в условиях одного эксперимента они имеют размеры, различающиеся в несколько раз, что подтверждает прогрессирующий характер возникновения зародышей кремния. 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.

© Жук С. И., Минченко Л. М., Чемезов О. В., Малков В. Б., Исаков А. В., Зайков Ю. П., 2014

### 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 эффектив-

ности 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 кремний-содержащих 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.

### Экспериментальная часть

Электрохимические исследования проводили методом хроноамперометрии в расплаве KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> с мольным соотношением KF/KCl = 2 и концентрацией кремния в расплаве, равной  $5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>. Расплавы для исследования готовили из индивидуальных солей KF·HF, KCl, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> по ранее описанной методике [7].

Эксперименты проводили в атмосфере аргона в трехэлектродной ячейке [8]. В качестве контейнера для расплава солей использовали стеклоуглеродный тигель.

Рабочим электродом служила пластина из стеклоуглерода (СУ-2000). В качестве противэлектрода и электрода сравнения использовали пластины из монокристаллов кремния высокой чи-

Исследовали зарождение кремния на серебряной подложке в расплаве NaF-KF-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в интервале температур от 850 до 900 °С и сделали вывод, что оно протекает в мгновенном диффузионном режиме [5].

Исследование фазозарождения кремния методом хроноамперометрии на молибденовой подложке в расплаве NaCl-KCl-NaF-SiO<sub>2</sub> при 800 °С проведено и показано, что при электрокристаллизации кремния образование трехмерных зародышей идет постепенно [6].

Целью данной работы является исследование процесса фазозарождения электролитического кремния методом хроноамперометрии на стеклоуглеродном электроде из расплава KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в инертной атмосфере при  $T = 675$  °С.

стоты (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 стеклоуглеродный рабочий электрод.

Хроноамперометрические измерения производили при помощи потенциостата/гальваностата AUTOLAB с использованием программного обеспечения Nova 1.5. Зарождение кремния на стеклоуглеродной 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 (рис. 1). Этот пик спадал за короткое время (от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  с).

Затем на хроноамперометрических кривых формировался второй пик тока в интервале времен от  $1 \cdot 10^{-1}$  до  $5 \cdot 10^{-1}$  с.

Полученные хроноамперометрические зависимости в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при  $T = 675^\circ\text{C}$  в зависимости от приложенных потенциалов в интервале от  $-0.05$  до  $-0.15$  В относительно кремниевого электрода сравнения представлены на рис. 2.

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):

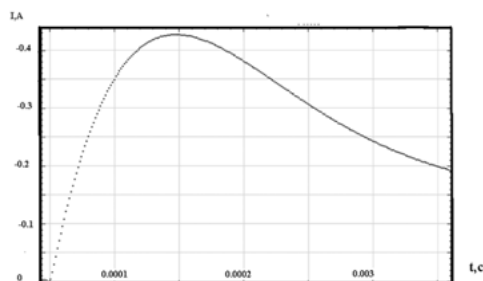


Рис. 1. Типичный начальный участок хроноамперометрической зависимости (стекло-углеродный электрод,  $T = 655^\circ\text{C}$ , расплав  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>,  $S_{\text{эл}} = 0,35$  см<sup>2</sup>)

$$j = \dot{a} t^x, \quad (1)$$

где  $\dot{a}$  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).

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.

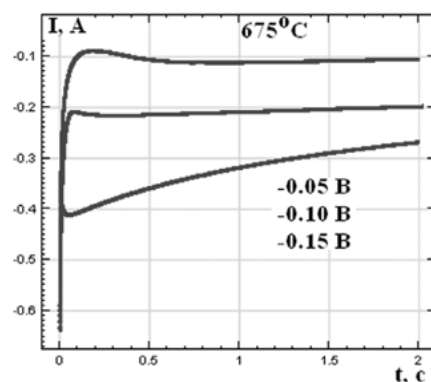


Рис. 2. Типичные хроноамперометрические зависимости (стеклоуглеродный электрод, расплав  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 675^\circ\text{C}$ ,  $S_{\text{эл}} = 0,6$  см<sup>2</sup>)

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.

Это подтверждает ранее сделанный вывод о прогрессирующем процессе

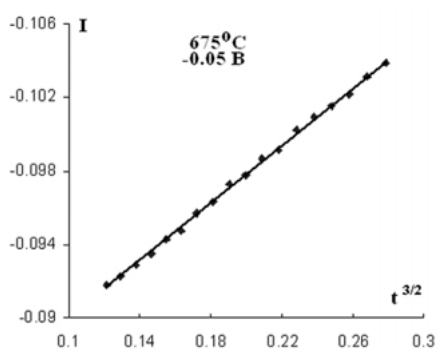


Рис. 3. Линейная зависимость  $I-(t^{3/2})$ , полученная в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 675$  °С на стеклоуглеродном электроде при приложенном значении потенциала  $-0,05$  В

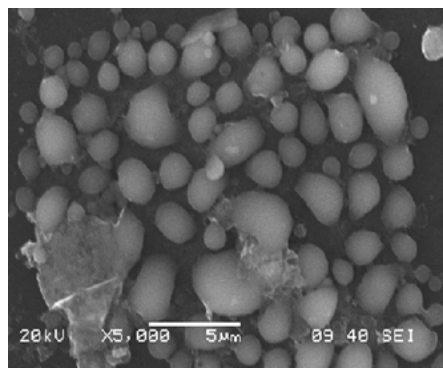


Рис. 4. Микрофотография (SEM) зародышей кремния, полученных в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 675$  °С на стеклоуглеродном электроде при приложенном значении потенциала  $-0,05$  В в течение  $1$  с

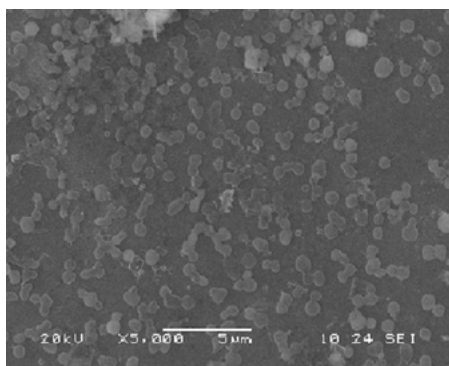


Рис. 5. Микрофотография (SEM) зародышей кремния, полученных в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $T = 675$  °С на стеклоуглеродном электроде при приложенном значении потенциала  $-0,03$  В течение  $0,01$  с

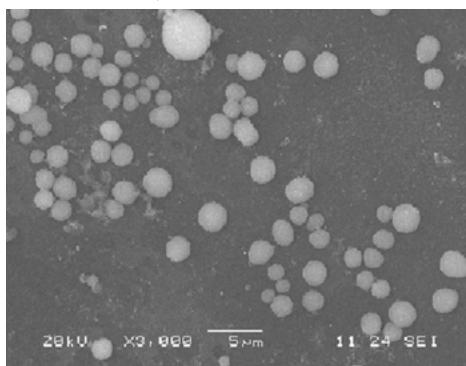


Рис. 6. Микрофотография (SEM) зародышей кремния, полученных в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 675$  °С на стеклоуглеродном электроде при приложенном значении потенциала  $-0,005$  В в течение  $0,001$  с

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.

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 стеклоглеродной подложке в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при  $T = 675^\circ\text{C}$  на стеклоглеродном электроде имеет прогрессирующий характер.

Из SEM-микрофотографий зародышей кремния, выращенных на стеклоглеродной подложке в по-

тенциостатическом режиме в интервале потенциалов от  $-0.005$  до  $-0.03$  В в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при  $T = 675^\circ\text{C}$ , видно, что в условиях одного эксперимента они имеют размеры, различающиеся в несколько раз, что подтверждает прогрессирующий характер возникновения зародышей кремния.

1. Patent 2427526 RU. Chemezov O. V., Batukhtin V. P., Apisarov A. P., Isakov A. V., Zaikov Yu. P. Publ. 27.08.2011.
2. Chemezov O. V., Vinogradov-Zhabrov O. N., Apisarov A. P., Isakov A. V., Povolotsky I. M., Murzakaev A. M., Maolkov V. B., Zaikov Yu. P., *Advanced Mat.*, 2010, (9), 277 [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. Grishenkova O. V., Semerikova O. L., Isaev V. A., *Rasplavy*, 2010, (5), 56 [Гришenkova О. В., Семерикова О. Л., Исаев В. А. // *Расплавы*. 2010. № 5. С. 56–61].
4. Baraboshkin A. N. *Electrocrysstalization from melt salts*. Moscow, Nauka, 1976, 279 p. [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, 62, 282.
6. Cai Z., Li Y., He X., Liang J. *Metallurgical and material transaction B.*, 2010, 41B, 1033.
7. Apisarov A., Redkin A., Zaikov Yu., Chemezov O., Isakov A. J. *Chem. Engineering Data*, 2011, 56, 4733.
8. Zhuk S. I., Minchenko L. M., Chemezov O. V., Zaikov Yu. P., *Voprosy chem. Chem. technol.*, 2011, (4), 195. [Жук С. И., Минченко Л. М., Чемезов О. В., Зайков Ю. П. // *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 4 (1). С. 195–196].



**S. I. Zhuk, L. M. Minchenko, O. V. Chemezov,  
V. B. Malkov, A. V. Isakov, Yu. P. Zaikov**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS,  
20, Akademicheskaya street, 620990, Ekaterinburg.  
E-mail: chem@ihte.uran.ru*

## **Silicon phase origin on glassy carbon in $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ fusion**

Silicon nucleation process was investigated in melt  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  on glassy carbon substrates at  $675^\circ\text{C}$  by chronoamperometric method. Using data of the chronoamperograms the linear dependence  $I - \tau^{3/2}$  was constructed. That fact testified the progressive nucleation mode of silicon. As seen from SEM micrographs silicon crystals obtained by a single pulse had different sizes, that also confirmed the progressive nucleation mode.