



УДК 546.62:546.831.4:546.05

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ С ДОБАВКОЙ K_2SiF_6

ELECTRODEPOSITION OF THE THIN SILICON FILMS FROM CHLORIDE MELTS WITH K_2SiF_6 ADDITION

Гевел Тимофей Анатольевичаспирант кафедры технологии электрохимических производств,
Уральский федеральный университет**Парасотченко Юлия Александровна**аспирант кафедры технологии электрохимических производств,
Уральский федеральный университет**Суздальцев Андрей Викторович**доктор химических наук, заведующий научной лабораторией электрохимических устройств и материалов,
Уральский федеральный университет
a.v.suzdaltsev@urfu.ru**Зайков Юрий Павлович**доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедры технологии электрохимических производств,
Уральский федеральный университет

Аннотация. Тонкие пленки кремния востребованы для литий-ионных источников тока с повышенной удельной емкостью и для создания устройств преобразования солнечной энергии. В настоящей работе изучено электроосаждение тонких пленок кремния из малофторидных расплавов на основе хлоридов лития, калия и цезия. Для этого изучены закономерности электрозарождения кремния, определены параметры осаждения кремния в виде тонких пленок и проведены испытания по их синтезу. Получены и проанализированы экспериментальные образцы тонких пленок кремния.

Ключевые слова: кремний, тонкая пленка, хлоридный расплав, электроосаждение.

Gevel Timofey Anatolievich

Postgraduate student of the Department of Electrochemical Production Technology, Ural Federal University

Parasotchenko Yulia Alexandrovna

Postgraduate Student of the Department of Electrochemical Production Technology, Ural Federal University

Suzdaltsev Andrey ViktorovichDoctor of Chemical Sciences, Head of the Scientific Laboratory of Electrochemical Devices and Materials, Ural Federal University
a.v.suzdaltsev@urfu.ru**Zaikov Yuri Pavlovich**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Electrochemical Production Technology, Ural Federal University

Annotation. Thin silicon films are in demand for lithium-ion current sources with increased specific capacity and for the creation of solar energy conversion devices. In this paper, the electrodeposition of thin silicon films from low-fluoride melts based on lithium, potassium and caesium chlorides is studied. For this purpose, the regularities of silicon electrodeposition have been studied, the parameters of silicon deposition in the form of thin films have been determined and tests for their synthesis have been carried out. Experimental samples of silicon thin films were obtained and analyzed.

Keywords: silicon, thin film, chloride melt, electrodeposition.

Введение

Наряду с широким использованием в микроэлектронике кремний находит все большее применение в возобновляемой энергетике для изготовления устройств преобразования и накопления энергии [1]. В частности, кремний и материалы на его основе могут быть использованы в литий-ионных источниках тока и фотоэлектрических элементах с улучшенными энергетическими характеристиками. Для вышперечисленных устройств представляют интерес сплошные осадки высокочистого кремния с контролируемым содержанием микропримесей, которые могут быть получены при электролизе расплавленных солей. В отличие от реализованного в промышленности способа электролитического получения характеризуется относительно низкой температурой, простотой исполнения и возможностью управления составом микропримесей и морфологией получаемых осадков кремния: от сплошных микроразмерных пленок до нано- и микроразмерных волокон, игл и трубок. Более того, осадки кремния необходимой морфологии могут быть получены в одну стадию.

Известны способы электроосаждения пленок кремния толщиной от 0.5 до 100 мкм из расплавов: $KF-NaF-LiF$ при 750–800 °C [2]; $CaCl_2-CaO-SiO_2$ при 850 °C [3]; $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ при 700–750 °C [4]; $KF-KCl-K_2SiF_6 (SiCl_4)$ при 800 °C [5]. Основными проблемами известных способов электроосаждения пленок кремния являются низкая термическая устойчивость кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве и повышенная химическая агрессивность используемых расплавов, затрудняющие контролируемое электроосаждение кремния заданной морфологии и приводящие к коррозии конструкционных материалов реактора, а также появлению примесей в расплаве и в получаемом кремнии.



Для решения некоторых из вышеперечисленных проблем нами были предложены способы электроосаждения кремния из малофторидных расплавов на основе хлоридов (LiCl, KCl, CsCl) с добавкой K_2SiF_6 [6]. Выбранные расплавы позволяют вести электролиз в диапазоне температур от 300 до 700 °С, при этом хлоридные компоненты расплава менее агрессивные и могут быть максимально очищены от примесей методом зонной перекристаллизации.

Эксперимент

Эксперименты выполняли в лабораторном электролизере в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона. Электролизер представлял собой кварцевую реторту, на дне которой размещали стеклоуглеродный тигель (СУ-2000) с предварительно приготовленной смесью солей KCl, CsCl, LiCl и K_2SiF_6 (Реахим, Россия). Кварцевую реторту сверху закрывали фторопластовой крышкой со штуцерами для крепления электродов, контрольной термопары и пробоотборника, после чего размещали в печи сопротивления. Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали в пределах ± 2 °С при помощи терморегулятора «Варта ТП 703». Температуру расплава контролировали периодическим погружением в расплав термопары К-типа, которая подключена к компьютеру при помощи модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Для определения параметров электроосаждения кремния необходимой морфологии выполняли хроноамперные измерения с использованием PGSTAT AutoLab 302n (Metrohm, Нидерланды). При измерениях и электроосаждении в качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродные пластины, а в качестве противоэлектрода и квазиэлектрода сравнения – кремний марки КР-00. После окончания электролиза рабочий электрод поднимали над расплавом и выдерживали в течение получаса, после чего извлекали из электролизера, выносили из герметичного бокса и многократно промывали в дистиллированной воде.

Анализ полученных пленок осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чехия) с системой EDX Oxford Xplore 30 (Oxford, Великобритания). Толщину получаемых пленок кремния оценивали на основании данных сканирующей электронной микроскопии, в том числе, после получения поперечных срезов осадка путем их ионного травления на установке SC-2100 SEMPRep (Technoorg Linda Co. Ltd., Венгрия).

Результаты и обсуждение

Эксперименты проводили в расплавах LiCl-KCl-CsCl и KCl-CsCl при варьировании соотношения хлоридов, температуры и содержания K_2SiF_6 . На рисунке 1 приведены типичные хроноамперограммы, характеризующие закономерности начальных стадий электроосаждения кремния из хлоридных расплавов, а на рисунке 2 – фотография и микрофотография тонкой пленки кремния. На хроноамперограммах виден пик зарождения новой фазы, значения времени и тока которого были использованы при выборе параметров электроосаждения сплошных тонких пленок кремния. На основании анализа хроноамперограмм также было отмечено, что рост зародышей кремния протекает преимущественно в условиях прогрессирующего зарождения с одновременным ростом имеющихся и образованием новых зародышей кремния.

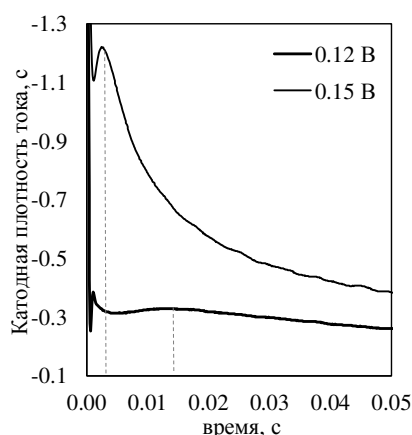


Рисунок 1 – Хроноамперограммы, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве KCl-CsCl- K_2SiF_6

В экспериментах по электроосаждению тонких пленок кремния из исследуемых расплавов использовали следующие параметры: величина предварительного импульса анодного тока от 5 до 45 mA/cm^2 при длительности от 1 до 30 с, а величина импульса катодного тока составляет от 3 до 75 mA/cm^2 при длительности от 10 до 3600 с. Указанные диапазоны значений длительности и величины импульса анодного и катодного тока зависят от температуры, материала рабочего электрода и состава расплава. Электролиз ис-



следуемых расплавов в импульсном режиме способствует частичному растворению вершин зародышей кремния и сглаживанию границы роста осадка, а также десорбции вероятных примесей с рабочей поверхности катода.

При варьировании параметров (величина и длительность импульсов катодного и анодного тока) на стеклоуглеродном электроде осаждались пленки кремния, толщина которых в среднем составила от 3 до 6 мкм. Типичная фотография полученной пленки кремния, а также микрофотография участка ее поверхности приведены на рисунке 2. Осадок представлен сферическими дендритами кремния диаметром от 0.5 до 4 мкм. По данным микрорентгеноспектрального анализа пленки были представлены кремнием на 99.2–99.6 мас.%, а также примесью SiO_2 , образующейся в результате окисления осадка при отмывке. Подобные тонкие (микроразмерные) пленки кремния могут быть получены при изменении состава расплава, температуры, длительности и величины импульсов анодного и катодного тока в указанных диапазонах.

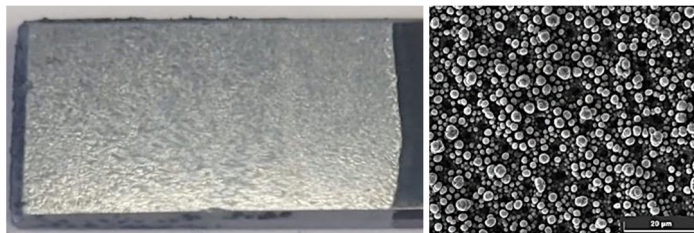


Рисунок 2 – Фотография типичной тонкой пленки кремния и микрофотография участка ее поверхности

Выводы

Из полученных результатов можно отметить, что предложенные способы при устранении ряда недостатков известных способов позволяют получать сплошные осадки кремния. Следовательно, изучение электроосаждения кремния и материалов на его основе при электролизе легкоплавких хлоридных расплавов в зависимости от параметров электролиза будет продолжено.

Благодарности. Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037).

Список литературы:

1. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ / Т.А. Гевел [и др.] // Расплавы. – 2022. – № 4. – С. 350–361.
2. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – С. 797–803.
3. Toward cost-effective manufacturing of silicon solar cells: Electrodeposition of high-quality Si films in a CaCl_2 -based molten salt / X. Yang [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2017. – Vol. 129. – P. 15274–15278.
4. Electrodeposition of aluminum-doped thin silicon films from a $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-AlF}_3$ melt / M.V. Laptev [et al.] // *Journal of Serbian Chemical Society*. – 2021. – Vol. 86. – P. 1075–1087.
5. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF-KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates / K. Yasuda [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2021. – V. 168. – P. 112502
6. Electrochemical nucleation of silicon in the low-temperature $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt / Yu.A. Parasotchenko [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2023. – V. 170. – P. 022505.

List of references:

1. Silicon electrodeposition from $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt / T.A. Gewel [et al.] // *Melts*. – 2022. – № 4. – P. 350–361.
2. Kuznetsova S.V., Dolmatov B.C., Kuznetsov S.A. Voltamperometric study of electrotransduction of silicon complexes in chloride–fluoride melt // *Electrochemistry*. – 2009. – V. 45. – P. 797–803.
3. Toward cost-effective manufacturing of silicon solar cells: Electrodeposition of high-quality Si films in a CaCl_2 -based molten salt / X. Yang [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2017. – Vol. 129. – P. 15274–15278.
4. Electrodeposition of aluminum-doped thin silicon films from a $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-AlF}_3$ melt / M.V. Laptev [et al.] // *Journal of Serbian Chemical Society*. – 2021. – Vol. 86. – P. 1075–1087.
5. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF-KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates / K. Yasuda [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2021. – V. 168. – P. 112502
6. Electrochemical nucleation of silicon in the low-temperature $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt / Yu.A. Parasotchenko [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2023. – V. 170. – P. 022505.