

УДК 544.654.2

Т.А. Гевел, С.И. Жук,
А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук,
УрФУ, ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА KCl-KF-K₂SiF₆

В настоящее время кремний является важным элементом, используемым в современной электронике. Фотоэлектрические преобразователи и электронные устройства лишь часть сфер возможного применения кремния. Перспективными являются способы получения кремния из водорастворимых систем KF-KCl-K₂SiF₆ при температуре 700-750°C, кинетика и механизм электроосаждения кремния из которой на углероде хорошо изучены [1-3].

Наряду с элементарным кремнием интерес представляют и материалы на его основе, а именно кремниевые порошки, волокна, пленки, а также кремний-металлические композиты и многослойные системы. В этой связи интерес могут представлять такие подложки как медь, никель и серебро, являющиеся хорошими электрическими проводниками тока. В данной работе изучено влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава KF-KCl-K₂SiF₆.

Эксперименты проводили в кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали монокристаллический кремний. В качестве рабочего электрода использовали полупогруженные стеклоуглеродные, серебряные, кремниевые и никелевые пластинки. Кинетику электровосстановления кремния изучали в расплаве (мол.%) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆. Перед экспериментом соли смешивали, загружали в стеклоуглеродный тигель и помещали в экспериментальную ячейку. Смесь нагревали до 750°C и в течение 2-3 часов вели очистной электролиз с графитовым анодом при потенциале 1.3 В относительно кремниевого электрода сравнения для удаления примесей.

Для регистрации циклических хроновольтамперограмм использовали PGSTAT AutoLab 302N с ПО Nova 1.11 (Metrohm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи

определяли методом импеданса и компенсировали его с помощью Nova 1.11.

На Рис. 1 приведены типичные хроновольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде и серебре в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750°C и скорости развертки потенциала от 0.1 до 0.5 В/с. На представленных зависимостях виден один катодный и один анодный пик восстановления и окисления кремния, указывающие на то, что электровосстановление кремния в условиях эксперимента протекает в одну стадию.

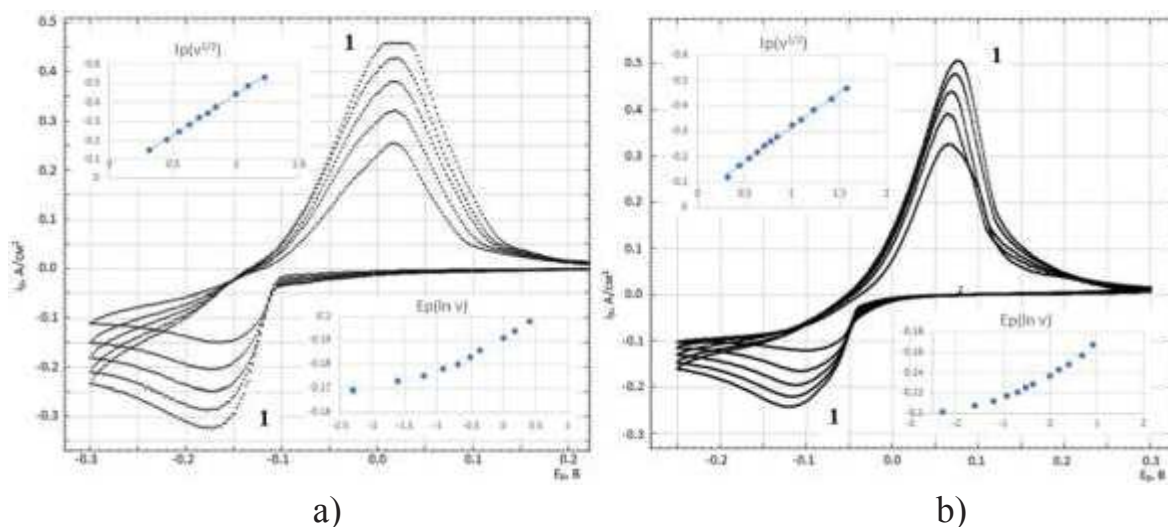


Рисунок 1 – Циклические хроновольтамперограммы, полученные в расплаве (мол.%) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с: а) на стеклоуглероде; б) на серебре.

На Рис. 2 приведены циклические хроновольтамперограммы, полученные на кремниевом электроде. На них также имеется один катодный пик, связанный с электровосстановлением кремния. На обратной развертке заметен анодный пик **1** и дальнейшее возрастание анодного тока при смещении потенциала в область положительных значений. Анодный пик связан с растворением кремния, осажденного во время прямой развертки тока, поскольку последний является энергетически менее устойчивым. Возрастание анодного тока при дальнейшем смещении потенциала электрода в область положительных значений (волна **2**) обусловлено анодным растворением кремниевой подложки.

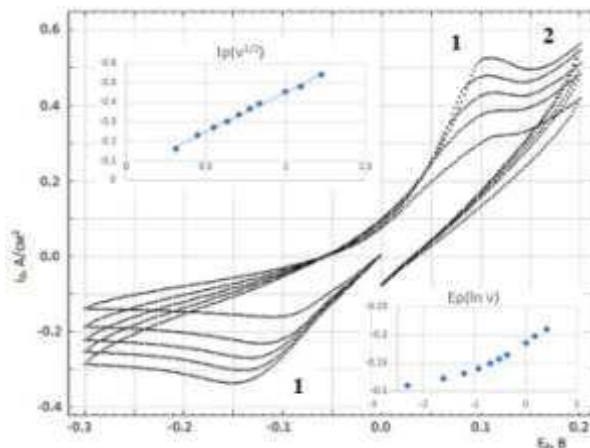


Рисунок 2 - Циклические хроновольтамперограммы, полученные на кремнии в расплаве (мол.%) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с

Стоит отметить, что на стеклоуглеродном, серебряном и кремниевом электроде потенциал пика катодной плотности тока при увеличении скорости развертки потенциала смещается в отрицательную область. Нелинейная зависимость потенциала пика катодной плотности тока от логарифма скорости развертки потенциала в интервале скоростей развертки от 0.1 до 1.0 В/с позволяет сделать вывод о квазиобратимом характере электрохимической реакции электровосстановления кремния в таких условиях [4]. Наличие одного пика катодной плотности тока позволяет сделать вывод, что электроосаждение кремния на этих подложках протекает по реакции:



На циклических хроновольтамперограммах, полученных на никелевом электроде (см. Рис. 3), имеется пик катодной плотности тока 1 и катодная волна 2, которые могут быть связаны с образованием соединения Ni₂Si по реакции:



На это указывает и значение потенциала пика катодной плотности тока при всех приведенных скоростях развертки. Его значение составляет 0.09 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения, в то время как на других подложках оно находится в области потенциалов отрицательнее -0.1 В. Таким образом, при электроосаждении кремния на никелевой подложке наблюдается деполяризация за счет образования соединения Ni₂Si [5].

Из данных вольтамперометрии, полученных на стеклоуглероде,

кремнии и серебре, по уравнению Мацуды-Аябэ для скоростей развертки выше 1 В/с была произведена оценка коэффициента диффузии кремнийсодержащих ионов в ходе электролиза расплава KF-KCl-K₂SiF₆ при температуре 750°C.

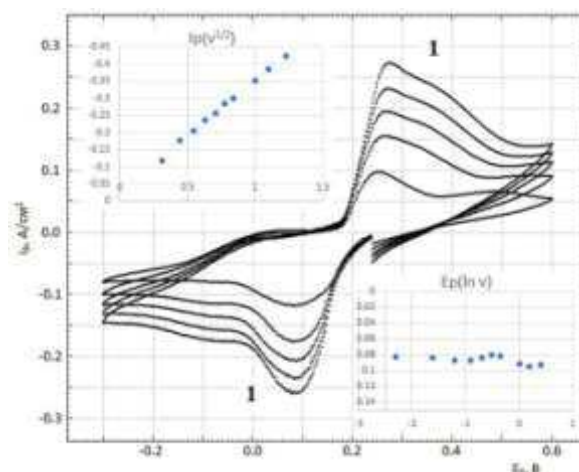


Рисунок 3 - Циклические хроновольтамперограммы, полученные на никеле в расплаве (мол.%) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с

Результаты расчетов приведены в Таблице 1. Заметно, что рассчитанные значения для серебряного электрода существенно отличаются от значений, полученных для стеклоуглеродного и кремниевого электрода, что может быть свидетельством более сложного механизма электровосстановления кремния на серебре.

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве (мол.%) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при 750°C

v, В/с	$D \times 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$		
	Cu	Si	Ag
1.0	5.61	5.84	2.96
1.2	5.51	5.51	2.83
1.5	5.39	5.53	2.77

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод что электроосаждение кремния на кремнии, серебре и стеклоуглероде следует вести при плотностях катодного тока ниже 0,15 А/см² и при потенциалах отрицательнее -0,1 В относительно кремниевого электрода.

Полученные данные будут необходимы для уточнения условий синтеза кремния и материалов на его основе на различных подложках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фроленко, Д.Б. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов / Д.Б. Фроленко, З.С. Мартемьянова, А.Н. Барабошкин, С.В. Плаксин // *Расплавы*. – 1993. – № 5. – С. 42–49.
2. Зайков, Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ / Ю.П. Зайков, С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, В.А. Исаев // *Расплавы*. – 2016. – №5. – С. 441–454.
3. Maeda, K. electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions / Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – 162(9). – P. D444-D448.
4. Bard, A.J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. / A.J. Bard, L.R. Faulkner // John Wiley & Sons, NY. – 2001.
5. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed / Ed. T.B. Massalski. – ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990.